
JÄTEVEDENPUHDISTAMON TYPPIOKSIDUULIPÄÄSTÖT



Ammattikorkeakoulun opinnäytetyö
Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma
Hämeenlinna, 12.10.2016

Kati Alén



Tekijä

Kati Alén

Vuosi 2016

Työn nimi

Jätevedenpuhdistamon typpioksiduulipäästöt

TIIVISTELMÄ

Työn tavoitteena oli tutkia Hämeenlinnan Seudun Vesi Oy:n Paroisten jätevedenpuhdistamolta syntyviä typpioksiduulimääriä (N_2O) sekä prosessiolosuhteiden ja sulamisvesien sekä vuodenajan vaikutusta N_2O -päästöihin. Jos olosuhteet nitrifikaatiolle ja denitrifikaatiolle ovat epäedulliset, jäteveden sisältämä typpi saattaa vapautua typpioksiduulina. Koska N_2O on noin 300 kertaa voimakkaampi kasvihuonekaasu kuin hiilidioksidi, jo pienet päästömäärät saattavat muodostaa suuren osan puhdistamon kasvihuonepäästöistä.

Opinnäytetyö oli tehty osana N-SINK-hanketta, jonka yhtenä tavoitteena on etsiä kustannustehokkaita typenpoistomenetelmiä Itämeren rehevöitymisen vähentämiseksi. Hämeenlinnan Seudun Vesi Oy on yksi hankkeen rahoittajista ja typpioksiduulimittauksia tehtiin yhtiön jätevedenpuhdistamolla Paroissa. Opinnäytetyön kirjallisuusosiossa lähteinä käytettiin lähinnä ulkomaalaisia julkaisuja tutkimustuloksista, joissa on aikaisemmin tutkittu jätevedenpuhdistamoiden N_2O -päästöjä. Tämän perusteella voitiin ennustaa miten eri muuttujat saattavat vaikuttaa N_2O -päästöihin. Mittauksia suoritettiin seitsemästä pisteestä n. 3–10 viikon välein. Hetkellisten kaasumittausten lisäksi tehtiin myös kammiomittauksia, joiden perusteella voitiin arvioida päästövirtojen suuruutta ja näin myös alustavasti arvioida puhdistamon vuosittaiset päästömäärät.

Yhteensä puhdistamolta syntyi arviolta hiilidioksidiekvivalentteina laskettuna n. 1 400 tonnia CO_2 :ta vuoden 2015 aikana, mikä vastaa 183 g/m^3 käsiteltävää jätevettä. N_2O -päästöjen osuus kokonaispäästöistä oli noin kolmannes. Vuodenaika vaikutti vapautuneisiin N_2O -päästömääriin, joten prosessiveden lämpötilan voidaan todeta olevan merkittävä prosessitekijä N_2O -päästöjen kannalta, vaikka regressioanalyysi antoi sen selittäväksi tekijäksi vain kahdessa mittauspisteessä. Kevään 2015 sulamisvedet vaikuttivat prosessiveden lämpötilaan ja BOD-kuormaan, mutta muutokset olivat niin pieniä, että niillä ei ollut suoraa yhteyttä N_2O -päästöihin.

Avainsanat Typpioksiduuli, jätevedenpuhdistamo, kasvihuonekaasut, nitrifikaatio, denitrifikaatio

Sivut

47 s. + liitteet 17 s.

HÄMEENLINNA

Degree Programme in Biotechnology and Food Engineering

Environmental Biotechnology

Author	Kati Alén	Year 2016
Subject of Bachelor's thesis	Nitrous oxide emissions from a wastewater treatment plant	

ABSTRACT

This Bachelor's thesis was part of N-SINK-project which aims to discover cost efficient nitrogen removal processes in wastewater treatment plants to reduce the eutrophication of the Baltic Sea. The purpose of the thesis was to examine nitrous oxide (N₂O) emissions from Paroinen wastewater treatment plant of Hämeenlinnan Seudun Vesi Oy and the impact of process factors, melting waters and the season on N₂O emissions. In adverse conditions for nitrification and denitrification it's possible that the nitrogen from wastewater is released as N₂O which is approximately a 300 times more powerful greenhouse gas than carbon dioxide (CO₂). Even minor emissions can make up a major share of the total emissions released from the wastewater treatment plant.

International studies on N₂O emissions released from wastewater treatment plants were used as sources in this study. Based on this literature review it was possible to predict which process variables could have an effect on N₂O emissions. Measurements were made in seven points at Paroinen wastewater treatment plant in every 3 to 10 weeks. In addition to momentary gas measurements chamber measurements were also made. With chamber measurements it was possible to estimate the rate of released gas flows and thus estimate the plant's annual N₂O emissions.

The results of the thesis show that approximately 1 400 tons of carbon dioxide was released from the plant calculated as equivalent carbon dioxide during 2015 which equals 183 g/m³ of treated wastewater. The season had an impact on the released N₂O emissions. Therefore, it can be concluded that the temperature of the process water is a significant process variable in terms of N₂O emissions although the regression analysis gave it as an explanatory variable in only two measurement points. Melting waters in the spring of 2015 had an impact on process variables but not a direct impact on N₂O emissions.

Keywords Nitrous oxide, wastewater treatment plant, greenhouse gases, nitrification, denitrification

Pages 47 p. + appendices 17 p.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	1
2	YHDYSKUNTAJÄTEVEDEN PUHDISTUSPROSESSIN YLEISKUVAUS.....	2
3	TYPENPOISTO JÄTEVEDESTÄ	3
3.1	Yleistä typenpoistosta	3
3.2	Fysikaalis-kemialliset menetelmät.....	4
3.3	Biologinen typenpoisto	4
3.3.1	Nitrifikaatio	5
3.3.2	Denitrifikaatio	6
3.3.3	Kasvit	7
4	TYPPIOKSIDUULI JA SEN SYNTYYN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT	8
4.1	Lämpötila.....	9
4.2	Veden pH	11
4.3	Liennut happi	12
4.4	Nitriitti	12
4.5	Orgaaninen aines	13
4.6	Nopeasti muuttuvat prosessiolosuhteet.....	14
4.7	Epäsuorasti vaikuttavat tekijät	14
5	HS-VEDEN PAROISTEN PUHDISTAMO	16
5.1	Puhdistamon toiminta yleisesti	16
5.2	Typenpoiston toteutus.....	20
6	KOKEELLINEN OSIO	21
6.1	Koejärjestelyt.....	21
6.2	Tilastolliset menetelmät.....	24
6.2.1	Pearsonin korrelaatiokerroin	24
6.2.2	P-arvo	25
6.2.3	Regressio	25
7	TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU.....	26
7.1	Typpioksiduulipäästöt.....	26
7.1.1	N ₂ O-pitoisuudet	26
7.1.2	N ₂ O-, CH ₄ - ja CO ₂ -päästövuot	28
7.2	Prosessiarvot	31
7.2.1	Lämpötila	31
7.2.2	Veden pH	31
7.2.3	Veden BOD.....	32
7.2.4	Veteen liunneen hapen määrä	33
7.2.5	Veden NH ₄ ⁺ -pitoisuus.....	35
7.3	Regressioanalyysi	35
7.3.1	Mittauspiste 1	36
7.3.2	Mittauspiste 2.....	37
7.3.3	Mittauspiste 3 ja 4.....	38
7.3.4	Mittauspiste 5.....	39

7.3.5	Mittauspiste 6.....	41
7.3.6	Mittauspiste 7.....	42
7.4	Prosessihäiriöt.....	42
8	JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTAA.....	43
	LÄHTEET.....	45

Liite 1	N ₂ O-pitoisuudet
Liite 2	N ₂ O-, CH ₄ - ja CO ₂ -päästövuot
Liite 3	Hetkelliset lämpötilat
Liite 4	Hetkelliset pH-arvot
Liite 5	BOD
Liite 6	Hetkellinen liuennut happi (O ₂)
Liite 7	Hetkellinen NH ₄ ⁺ -pitoisuus
Liite 8	Regressio
Liite 9	Korrelaatio

TERMIT JA LYHENTEET

Aerobinen	Hapellinen
Alkaliteetti	Veden hapon sitomiskyky
Anaerobinen	Hapeton
AOB	Ammoniakkia hapettavat bakteerit, Ammonium Oxidizing Bacteria
Autotrofinen	Hiilen lähteenä epäorgaaninen hiili
BOD	Biologinen hapen kulutus, Biological Oxygen Demand
Denitrifikaatio	Nitraattitypen muuttuminen typpikaasuksi
DN-prosessi	Denitrifikaatio-Nitrifikaatioprosessi
Heterotrofinen	Hiilen lähteenä orgaaninen hiili
Nitrifikaatio	Ammoniumtypen muuttuminen nitraattitypeksi
NOB	Nitriittiä hapettavat bakteerit, Nitrite Oxidizing Bacteria
Strippaus	Menetelmä, jolla haihtuvat yhdisteet saadaan siirtymään nestefaasista kaasuun

1 JOHDANTO

Jätevedenpuhdistamoilla, joiden osana on nitrifikaation ja denitrifikaation avulla toteutettava typenpoistoprosessi, jäteveden sisältämä liukoinen ammoniumtyppi (NH_4^+) vapautuu normaalisti typpikaasuna. Jos typenpoistoprosessi ei toimi kunnolla, on mahdollista, että NH_4^+ vapautuu ilmakehään typpioksiduulina. N_2O on 300-kertaa voimakkaampi kasvihuonekaasu hiilidioksidin verrattuna ja ympäristölainsäädännön kiristytessä on mahdollista, että jätevedenpuhdistamoilla aletaan valvoa N_2O :n määrää osana ympäristölupatarkkailua.

Opinnäytetyön aiheena oli selvittää, miten prosessiolosuhteet ja sulamisvedet vaikuttavat Hämeenlinnan Paroisten jätevedenpuhdistamolta vapautuvan N_2O :n määrään. Työ suoritettiin osana N-SINK hanketta Helsingin yliopistolle Lammin biologiselle asemalle. Työssä tutkittiin lämpötilan, pH:n ja orgaanisen kuorman vaikutusta N_2O -päästöjen määrään.

Kun puhdistamolle saapuu sulamisvesiä, nousee tulevan veden määrä selkeästi. Sulamisvedet laskevat prosessiveden lämpötilaa, pH:ta ja orgaanista kuormaa. Teorian pohjalta näiden olosuhteiden tulisi nostaa vapautuneiden N_2O -päästöjen määrää.

Opinnäytetyön tavoitteena oli tutkia, missä muodossa puhdistamolle tuleva typpi vapautuu. Jos pelkällä prosessinohjauksella voidaan selvästi vaikuttaa N_2O :n vapautumiseen, on aihe tutkimisen arvoinen. Paroisten puhdistamolta otetaan näytteitä 3–10 viikon välein ja pyritään selvittämään korreloivatko tulokset prosessiolosuhteiden kanssa.

Teoriaosuudessa käsitellään nitrifikaatioon, denitrifikaatioon ja N_2O -päästöjen syntyyn vaikuttavia tekijöitä. Näin saadaan kattava pohja kerätyn datan analysoimiselle ja voidaan päätellä, miten päästömäärien tulisi muuttua olosuhteiden muuttuessa.

Suomessa tarve jätevesien puhdistukselle heräsi asutuksen tihentyessä. Ennen kuin jätevesiä alettiin puhdistaa, ne johdettiin sellaisenaan vesistöihin. Puhdistuksen päämääränä oli patogeenisten mikrobien poistaminen vedestä ja tämän myötä erilaisten veden välityksellä leviävien sairauksien ennaltaehkäisy. Nykyään jätevesien puhdistuksella pyritään vähentämään myös ympäristölle syntyviä haittoja, kuten järvien rehevöitymistä. (Metcalf & Eddy 1991, 122.)

Yhdyskuntajätevedet sisältävät runsaasti typpeä ja fosforia, jotka täytyy poistaa, ennen vesien palauttamista vesistöihin. Ravinteiden lisäksi vedestä poistetaan orgaanista ainesta eli BOD:tä sekä hiekkaa. Taulukossa 1 on esitetty jätevesien biologisen käsittelyn vähimmäisvaatimukset ja ravinteiden poistotehot.

Taulukko 1. Vaaditut poistotehot (Valtioneuvoston asetus yhdyskuntajätevesistä 888/2006)

Muuttuja	Poistoteho vähintään %
BOD	70
COD	75
Kiintoaine	90
Kokonaisfosfori	80
Kokonaistyyppi	70

Veden puhdistus alkaa usein kiintoaineksen poistolla, joka on käytännössä toteutettu välppäyksellä ja hiekanerotuksella. Näin pystytään poistamaan osa kiintoainekseen sitoutuneista ravinteista. Tämän jälkeen on käytössä kemiallinen vaihe, jossa käsiteltävään veteen lisätään saostuskemikaalia, kuten esimerkiksi ferro- tai ferrisulfaattia, liukoisen fosforin saostamiseksi.

Ilmastusaltaassa saostuskemikaali hapettuu saostaen liukoisen fosforin sakaksi, joka mahdollistaa sen erottamisen vedestä. Ilmastusaltaan tarkoituksena on myös taata prosessissa toimiville aerobisille mikrobeille riittävä hapen määrä sekä estää lietteen laskeutuminen altaan pohjalle. Prosessin mikrobien tehtävänä on kuluttaa jäteveden sisältämiä ravinteita aineenvaihdunnassaan näin poistaen ne jätevedestä.

Ilmastuksen jälkeen käsiteltävä vesi johdetaan laskeutusaltaaseen, jossa ilmastuksessa syntyneen sakan annetaan painovoiman vaikutuksesta painua altaan alaosaan. Altaan pohjalle painunut liete pumpataan edelleen erilliseen lietteenkäsittelyyn, jossa siitä poistetaan vettä. Lietteenkäsittelyn toteutus vaihtelee laitoksesta ja lietteen käyttötarkoituksesta riippuen. Lietettä voidaan hyödyntää esimerkiksi biokaasun tuotannossa. Lietettä myös palautetaan prosessin alkuosaa, jotta mikrobikanta ei huuhtoutuisi pois.

Typen poisto tapahtuu useimmin nitrifikaation ja denitrifikaation avulla, joita on käsitelty tarkemmin luvuissa 2.2 ja 2.3. Typen poiston tarve arvioidaan laitoskohtaisesti.

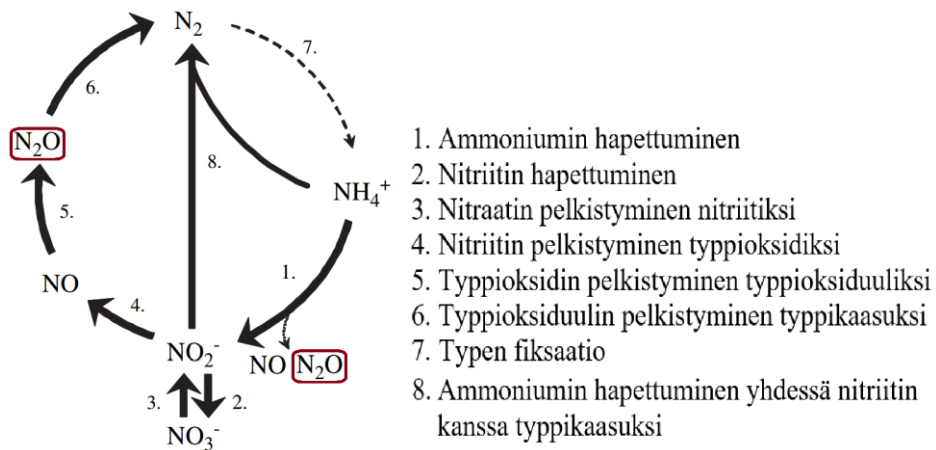
3 TYPENPOISTO JÄTEVEDESTÄ

Typenpoiston tarve jätevedestä tulee arvioida puhdistamokohtaisesti ja vaadittu puhdistusteho on määritelty jätevedenpuhdistamon ympäristöluvassa. Valtioneuvoston asetuksessa yhdyskuntajätevesistä (888/2006) typpeä määrätään poistettavaksi silloin, kun typpikuorman vähentämisellä on vesistön tilaa parantava vaikutus. Asetuksen liitteessä typenpoistovaatimukseksi on määritelty 70 %, joka lasketaan puhdistamolle tulevasta typpikuormasta.

3.1 Yleistä typenpoistosta

Biologisen käsittelyn avulla jätevedestä voidaan poistaa siihen liuenneita tai hyvin hienojakoisia ja laskeutumattomia aineita (Karttunen 1999, 67). Jätevedessä oleva typpi on yleensä sitoutuneena orgaaniseen ainekseen tai ammoniummuodossa veteen liuenneena. Liukoinen orgaaninen typpi on pääasiassa jätteiden sisältämässä ureassa ja aminohapoissa. Käsittelemättömässä jätevedessä ei usein ole yhtään, tai se sisältää vain hyvin vähän, nitriittiä tai nitraattia. Osa orgaaniseen aineeseen sidoksissa olevasta tyypestä poistuu esiselkeytyksessä, jonka tarkoituksena on poistaa käsiteltävässä vedessä oleva helposti laskeutuva kiintoaine. Biologisen puhdistusprosessin aikana suurin osa kiinteästä orgaanisesta tyypestä muuttuu ammoniumiksi ja muiksi epäorgaanisen typen liukoiksi muodoiksi. (Metcalf & Eddy 1991, 691–694.)

Kuvassa 1 on esitetty typen biologinen muuntuminen. Kohdat 1 ja 2 kuvaavat nitrifikaatiota ja kohdat 3–6 denitrifikaatiota.



Kuva 1. Typen biologinen kierto (Kampschreuer, 2009)

Typpeä voidaan poistaa jätevedestä sekä biologisesti että fysikaalis-kemiallisesti. Fysikaalis-kemiallisia menetelmiä ovat mm. strippaus ja saostus, mutta näiden menetelmien ongelmana on niiden korkea hinta. Biologisia menetelmiä ovat mm. nitrifikaatio, denitrifikaatio ja assimilatio levillä tai vesikasveilla. Assimilaatiota käytetään lähinnä jälkikäsittelymenetelmänä. Suomessa on yleisesti käytössä biologinen menetelmä, joka tapahtuu nitri-

fikaation ja denitrifikaation avulla. (Valve 1997.) Näitä menetelmiä on käsitelty tarkemmin luvuissa 3.3.1 ja 3.3.2 Kun typenpoistoa tehostetaan, ehtii jäteveden sisältämä typpi todennäköisemmin muuttua typpikaasuksi, eikä sitä vapaudu N₂O:na ilmakehään.

3.2 Fysikaalis-kemialliset menetelmät

Metcalfin ja Eddyn mukaan jäteveteen liuennut ammoniumtyppi (NH₄⁺) voidaan strippaamalla erottaa nestefaasista kaasufaasiin. NH₄⁺ muunnetaan kaasumaiseen muotoon nitraattitypeksi (NH₃) alla olevan reaktioyhtälön mukaisesti. Reaktio tapahtuu korkeassa pH-arvossa ja strippausprosessissa pH on yleensä 10,5–11,5.



Menetelmä on tehokas, mutta ei laajasti käytetty jätevedenpuhdistusprosessissa korkeiden käyttö- ja huoltokustannusten vuoksi. Lisäksi prosessi on herkkä lämpötilamuutoksille ja lämpötilan laskiessa, prosessin vaatima ilmamäärä nousee merkittävästi, jotta samaan puhdistustulokseen päästäisiin. Prosessin pH-arvon säätämiseen vaaditaan usein kalkkia, joka edelleen lisää käyttökustannuksia. (Metcalf & Eddy 1991, 735–737.)

Kloorauksessa jäteveteen lisätään klooria, jolloin liuenneena oleva NH₄⁺ hapettuu kloorin vaikutuksesta typpikaasuksi (N₂). Oikeanlaisella prosessiohjauksella on mahdollista saavuttaa tilanne, jossa kaikki jäteveden sisältämä NH₄⁺ pystytään poistamaan. Lisäksi menetelmä ei ole herkkä lämpötilavaihtelulle tai toksisille aineille. Toisaalta menetelmä on kallis tarvittavan kloorin vuoksi ja prosessin pH:ta on pystyttävä hallitsemaan typpitrikloridin (NCl₃) muodostumisen ehkäisyksi. Vesiorganismeille haitallista klooria saattaa joutua vesistöihin prosessin seurauksena. (Metcalf & Eddy 1991, 738–739.)

Ioninvaihdossa ionit vaihdetaan neste- ja kiinteän faasin välillä. Jätevesi johdetaan ioninvaihdossa käytettävän hartsin läpi, jolloin veden sisältämät NH₄⁺-ionit adsorboituvat hartsikiteisiin. Hartsin kyky vastaanottaa ioneja heikentyy ajan myötä, jonka jälkeen se on elvytettävä tai hartsikiteet vaihdettava. Ioninvaihtomenetelmää voidaan käyttää typenpoistoon sellaisilla alueilla, joissa biologinen typenpoistoprosessi ei ole mahdollinen vallitsevan lämpötilan vuoksi. Menetelmän haittapuolena on kallis hinta, jonka lisäksi jätevesi täytyy suodattaa ennen ioninvaihtoa, jotta kiintoainesta ei kerry hartsikiteisiin. Jätevesi sisältää myös paljon muita ioneja, jotka kuluttavat hartsin ioninvastaanottokykyä. (Metcalf & Eddy 1991, 737–741.)

3.3 Biologinen typenpoisto

Biologinen typenpoisto tapahtuu tavallisimmin nitrifikaation ja denitrifikaation avulla, jotka ovat tehokkaita ja stabiileja prosesseja. Kasveja ja leviä on myös mahdollista käyttää sitomaan jäteveden sisältämiä typpiyhdisteitä. Yleensä laitokselle tuleva jätevesi sisältää kuitenkin niin suuria määriä ammoniumtyypeä, etteivät kasvit pysty sitä hyödyntämään. Usein kasveja ja

leviä käytetään jätevedenpuhdistuksessa lähinnä jälkikäsittelymenetelmänä.

3.3.1 Nitrifikaatio

Nitrifikaatiolla tarkoitetaan aerobista biologista reaktiota, jossa ammoniumtyppi NH_4^+ hapettuu ensin nitriitiksi ja sen jälkeen nitraatiksi bakteerien metabolian tuloksena. Nitrifikaatio on ensimmäinen vaihe jätevedenpuhdistamoilla typenpoistossa hyödynnettävästä DN-prosessista (Metcalf & Eddy 1991, 377, 431.) Ammoniakin hapetusreaktiossa happi toimii elektronin vastaanottajana ja tämän vuoksi prosessin riittävästä ilmastuksesta on huolehdittava.

Nitrifikaatiobakteerit ovat autotrofisia ja tarvitsevat siis epäorgaanisen hiilen lähteen, eli tavallisesti hiilidioksidia. Bakteerit hapettavat ammoniumtypen ensin nitriitiksi ja sitten nitraatiksi alla oleva yksinkertaistetun reaktioyhtälön mukaisesti.



Nitrifiointiin kykenevät bakteerit hapettavat ensin jäteveden sisältämän ammoniumtypen nitriitiksi ja edelleen nitraatiksi. Ammoniakin hapettumista nitriitiksi, eli nitrifikaation ensimmäistä vaihetta, kutsutaan nitritaatioksi. Nitrifikaatio kuluttaa veden alkaliteettia 0,14 mol ja veteen liuennutta happea 4,6 g jokaista hapettunutta ammoniumtyypigrammaa kohtaan. (Rantanen, Aurola, Hakkila, Hernesmaa, Jørgensen, Laukkanen, Melasniemi, Meriluoto, Nikander, Pelkonen, Renko, Valve & Pauli 1999, 11.)

Yleisimmät nitrifikaatiobakteerit ovat *Nitrobacter* ja *Nitrosomonas*. *Nitrosomonas* hapettaa jätevedessä olevan ammoniakin nitrifikaation välituotteeksi nitriitiksi, eli suorittaa nitrifikaatioprosessin ensimmäisen vaiheen. *Nitrobacter* vuorostaan muuntaa nitriitin nitraatiksi näin suorittaen nitrifikaation loppuun. Nitrifikaatiobakteerit ovat erittäin herkkiä organismeja, jotka ovat äärimmäisen alttiita erilaisille kasvua rajoittaville inhibiittoreille. Tällaisia inhibiittoreita jätevedenpuhdistusprosessissa voivat esimerkiksi olla liiallinen ammoniumtypen, nitriitin tai raskasmetallien pitoisuus käsiteltävässä jätevedessä tai epäedulliset prosessiolosuhteet, kuten sopimaton lämpötila tai pH. (Metcalf & Eddy 1991, 431.)

Nitrifikaation nopeus riippuu hyvin olennaisesti prosessissa vallitsevasta lämpötilasta. Optimilämpötila nitrifikaatiossa toimiville bakteereille on 30–35 °C. Tätä matalammat lämpötilat hidastavat bakteerien entsyymitoimintaa ja korkeammissa lämpötiloissa entsyymitoiminta lakkaa kokonaan. Mahdollinen lämpötilan lasku prosessissa vaikuttaa oleellisesti prosessin mitoittamiseen ja tämä tulee ottaa huomioon laitosta suunniteltaessa. Saman ammoniumtyypimäärän nitrifioimiseksi 5–10 °C:n lämpötilassa olisi ilmastustilavuuden oltava vähintään kolminkertainen. Jos nitrifikaatio ei ehdi tapahtua loppuun asti, aiheuttaa se nitriitin kertymistä prosessiin, joka vuorostaan inhiboi denitrifikaatioprosessia. (Rantanen ym. 1999, 11.9.)

Prosessissa vallitseva pH vaikuttaa nitrifikaatiobakteerien kasvuun, mutta myös niiden toimintaan. Nitrifikaatioprosessin kannalta optimaalinen pH-alue on 7,5–8,6 (Metcalf & Eddy 1991, 431.) Nitrifikaatioreaktio kuitenkin hidastuu voimakkaasti, kun pH laskee alle kuuden. Adaptaatiota myös tätä pienemmille pH-arvoille saattaa tapahtua, mutta nopeita muutoksia on pyrittävä välttämään prosessin toiminnan varmistamiseksi. (Valve 1997.)

3.3.2 Denitrifikaatio

Denitrifikaatiolla tarkoitetaan nitraatin pelkistymistä eri yhdisteiden kautta lopulta typpikaasuksi. Näin jäteveden sisältämä liukoinen typpi saadaan poistettua vedestä muuttamalla se kaasumaiseen muotoon. (Metcalf & Eddy 1991, 377.) Tarkemmin sanottuna nitraatti muuttuu ensin nitriitiksi, jonka jälkeen se hajoaa typpimonoksidiksi, joka taas muuttuu typpioksiduuliksi, joka vuorostaan hajoaa typpikaasuksi seuraavasti



Reaktion kolme viimeisintä tuotetta ovat kaasumaisia ja ne vapautuvat ilmakehään (Metcalf & Eddy 1991, 432).

Denitrifikaatioon kykeneviä mikrobeja ovat muun muassa *Achromobacter*, *Bacillus*, *Pseudomonas* ja *Spirillum* (Metcalf & Eddy 1991, 432). Denitrifikaatiossa toimivat bakteerit kykenevät käyttämään happea soluhengitykseensä. Jos prosessissa on läsnä veteen liuennutta happea, bakteerit eivät hyödynnä käytettävissä olevaa nitraattia ja nitriittiä, joka vuorostaan aiheuttaa kyseisten aineiden kertymisen prosessiin.

Denitrifikaatiobakteerit kuluttavat 3–5 g orgaanista ainetta yhtä nitraattityppigrammaa kohden. Käsittelemätöntä jätevettä on mahdollista käyttää orgaanisen hiilen lähteenä, jos se sisältää tarpeeksi yhdisteitä, joita bakteerit voivat metaboliassaan hyödyntää. Tämä on halvin mahdollinen menetelmä, koska ulkopuolista hiilen lähdettä ei tarvita. Tämän lisäksi prosessissa voidaan hyödyntää lietteen omaa ravintosisältöä ja tällöin puhutaan bakteerien endogeenihengityksestä. Muita mahdollisia prosessissa käytettäviä hiilen lähteitä ovat mm. metanoli, glukoosi ja asetaatti. Denitrifikaation nopeus riippuu käytetystä hiilen lähteestä ja mitä pienimolekyylisempi yhdiste on kyseessä, sitä nopeammin reaktio tapahtuu. Hitaimmillaan reaktio on, kun käytetään bakteerisolujen omaa ravintosisältöä. Edellä mainittuja menetelmiä voidaan myös yhdistellä laitoksesta riippuen. (Rantanen ym. 1999, 11–12.)

Denitrifikaation nopeus ei ole niin lämpötilariippuvainen kuin nitrifikaation, koska denitrifikaatioon pystyviä bakteereita on paljon ja niillä on erilaisia lämpötilavaatimuksia (Rantanen ym. 1999, 12). Suotuisin pH-alue denitrifikaatiobakteerien toiminnalle on välillä 6,5–7,5. Veden alkaliteetti nousee denitrifikaation aikana, jolloin myös käsiteltävän veden pH saattaa nousta. (Metcalf & Eddy 1991, 432, 723.)

3.3.3 Kasvit

Kasveja ja leviä voidaan hyödyntää typenpoistossa jätevedestä, koska ne pystyvät sitomaan veden sisältä ammonium- ja nitraattityppeä. Kasvit tarvitsevat myös muita ravinteita, kuten fosforia ja hiiltä. Näiden ravinteiden saannille optimaaliset molaariset suhteet ovat $N:P:C = 15:1:105$. Jos jotain näistä ravinteista ei ole saatavilla, rajoittaa se kasvien kasvua.

Maissa, joissa kasveille on ympärivuotinen kasvukausi, on kasveja mahdollista hyödyntää osana jätevedenpuhdistamoa. Mahdollisia käytettäviä kasveja ovat erilaiset irtokellujat kuten limaska, tai kosteikkokasvit kuten osmankäämit (kuva 2), vesihyasintit tai erilaiset kaislat. Myös erilaisia mikro- ja makroleviä on mahdollista hyödyntää typenpoistossa, koska ne pystyvät sitomaan vedestä typpiyhdisteitä samalla tavalla kuin kasvit.



Kuva 2. Osmankäämi

Kun kasveja käytetään laitoksen osana, on myös niiden jatkuvasta harvennuksesta huolehdittava. Esimerkiksi vesihyasinttia tulee kerätä altaista muutaman viikon välein, tai biomassan kasvu hidastuu ja typen- ja fosforinpoiston teho laskee. (Metcalf & Eddy 1991, 1204–12012.)

Suomessa kasveja käytetään lähinnä jälkikäsittelymenetelmänä kosteikkopuhdistamojen muodossa. Suomessa ilmasto-olosuhteet rajoittavat kasvien käyttöä typenpoistossa.

4 TYPPIOKSIDUULI JA SEN SYNTYYN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT

N_2O , eli typpioksiduuli tai ilokaasu, on ilmakehän yleisin typenoksidi, jota vapautuu lähinnä denitrifikaatiossa (Wellburn 1994, 58). Suhteutettuna hiilidioksidiin, N_2O on 310 kertaa voimakkaampi kasvihuonekaasu ja sen elinikä ilmakehässä saattaa olla jopa 114 vuotta (Solomon ym. 2007, 212). Vapautuessaan ilmakehään N_2O kulkeutuu troposfääristä stratosfääriin, missä se aiheuttaa otsonikatoa (Wellburn 1994, 60). Ihmistoiminnan tuloksena N_2O :ta vapautuu ilmakehään vedenpuhdistusprosessin lisäksi mm. lannoitteiden käytön yhteydessä ja fossiilisten polttoaineiden palaessa. Luontaisesti N_2O :ta vapautuu ilmakehään maaperästä ja meristä. (Solomon ym. 2007, 135.) Yleisesti voidaan siis sanoa, että kaikki ympäristöt, joissa typpiyhdisteitä käsitellään biologisesti, ovat potentiaalisia N_2O :n lähteitä (Kulmala & Esala M 2000, 25).

N_2O -päästöjen lähteet ja päästömäärät vedenpuhdistamoilla ovat vielä toislaiseksi melko tuntemattomia ja kirjallisuutta aiheesta on niukasti. Toisaalta monet jätevedenpuhdistamoiden yksikköprosessit voidaan suoraan yhdistää N_2O -päästöihin, mutta tutkimuksissa mitatut päästövuot ovat vaihtelevia ja riippuvat monista eri tekijöistä, kuten prosessiveden sisältämien yhdisteiden konsentraatiosta, lämpötilasta ja pH:sta. (Kampschreur, Temmink, Kleerebezem, Jetten & van Loosdrecht. 2009, 4094.)

N_2O yhdistetään typpiyhdisteiden, kuten urean, nitraatin ja proteiinien, vähentymiseen jätevedessä ja päästöjä voi syntyä suoraan puhdistamolta tai epäsuorasti veden kulkeutuessa vesistöihin. Puhdistamoiden päästöjen seuraaminen olisi tarpeellista lähinnä maissa, joissa on kehittyneitä jätevedenpuhdistamoita, jotka sisältävät nitrifikaatio- ja denitrifikaatiovaiheet. (Eggleston ym. 2006, 6.24)

N_2O :ta muodostuu jätevedenpuhdistusprosessissa lähinnä vain nitrifikaatiossa ja denitrifikaatiossa. Denitrifikaatiota ja nitrifikaatiota voi tapahtua aktiivilieteyksikön lisäksi laitoksen muissakin osissa, kuten selkeytysaltaissa tai lietteen varastointitiloissa. Nitrifikaation kautta N_2O :ta voi syntyä vain hapellisissa olosuhteissa ja denitrifikaation kautta vain, jos nitraattia on läsnä. Hyvin hoidetuissa laitoksissa, jotka toimivat ongelmitta, näiden yksikköprosessien aikana syntyy normaalisti vain häviävän pieniä päästömääriä. (Kampschreur ym. 2009, 4101.)

Jätevedenpuhdistamoilta syntyneiden N_2O -päästöjen arvioidaan olevan 26 % kaikista vedenkäsittelyssä syntyneistä kasvihuonekaasupäästöistä. Jätevedenpuhdistusprosessissa syntyy usein myös metaania (CH_4) ja hiilidioksidia (CO_2). Syntyneen N_2O :n määrä on vain n. 3 % kaikesta ihmisen tuottamasta N_2O :sta. (Kampschreur ym. 2009, 4101.)

Prosessiolosuhteista johtuva N_2O :n määrän nousu havaitaan lähinnä laboratorio-olosuhteissa suoritetuissa kokeissa, joissa prosessiolosuhteiden vaihtelu on nopeampaa kuin täysikokoisissa jätevedenpuhdistamoissa.

Satunnaisnäytteet eri puolilta prosessia saattavat helposti johtaa yli- tai ali-arviointeihin tutkittaessa jätevedenpuhdistamon kokonaispäästöjä. Tulokset

ovat normaalisti vaihtelevia ja riippuvat näytteidenottoaikasta ja -ajasta. Tämän vuoksi arvioitaessa laitoksen kokonaispäästöjä, ovat jatkuvatoimiset mittaukset tärkeitä luotettavien tulosten varmistamiseksi. (Kampschreur ym. 2009, 4101.)

4.1 Lämpötila

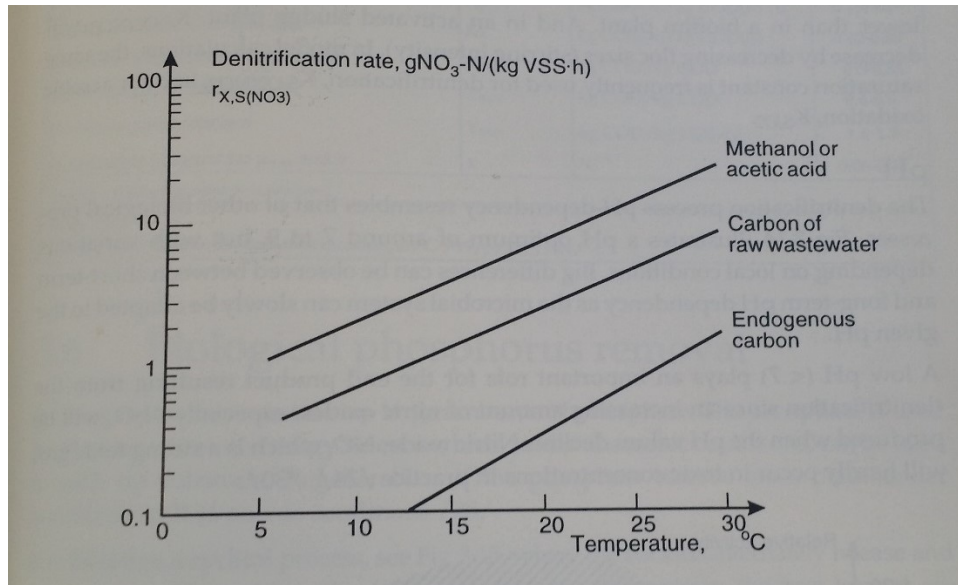
Lämpötila on yksi mikrobien kasvuun vaikuttavista tekijöistä. Jo muutaman asteen ero optimilämpötilaan verrattuna saattaa hidastaa lajista riippuen bakteerien toimintaa merkittävästi. Jos prosessin lämpötila on alle bakteerin vaatiman optimin, sillä on yleensä suurempi vaikutus sen kasvuun ja toiminnalle, verrattuna siihen, että prosessin lämpötila on yli optimaalisen lämpötilan. Yleisesti bakteerien kasvunopeus kaksinkertaistuu aina, kun lämpötila nousee 10 °C, kunnes kasvuun ihanteellinen lämpötila on saavutettu, jonka jälkeen lämpötilan noustessa kasvu hidastuu merkittävästi. Lämpötilan noustessa, mikrobien entsymaattinen toiminta vaikeutuu tai lakkaa kokonaan proteiinien denaturoitumisen seurauksena.

Mikrobit voidaan karkeasti luokitella kolmeen ryhmään niiden lämpötilavaatimusten perusteella. Psykrofiilisten bakteerien optimilämpötila on 12–18 °C, mesofiilien 25–40 °C ja termofiilien 55–65 °C. (Metcalf & Eddy 1991. 365–366.) Nitrifikaatiossa toimiville bakteereille optimilämpötila on 30–35 °C (Rantanen ym. 1999, 11.9.) Denitrifikaatiobakteerit eivät ole niin lämpötilaspesifisiä kuin nitrifikaatiobakteerit. Denitrifikaatio voi tapahtua termofiilisesti lämpötila-alueella 50–60 °C, mutta tällaisesta tilanteesta on vain vähän käytännön esimerkkejä. Lämpötilan ollessa näin korkea denitrifikaation nopeus on 50 % suurempi kuin 35 °C:n lämpötilassa. (Henze, Harremoës, la Cour Jansen & Arvin 1997, 93.)

Nitrifikaatio on näistä kahdesta yksikköprosessista lämpötilan vaihtelulle herkempi, koska denitrifikaatiobakteereja on useampia eri lajeja, jotka voivat toimia laajalla lämpötila-alueella (Rantanen ym. 1999, 12). Molemmat bakteeriryhmät voidaan kuitenkin rajata mesofiilisten mikrobien ryhmään, vaikka denitrifikaatiobakteerien joukossa on sellaisiakin lajeja, joilla on termofiilien lämpötilavaatimukset. Käytännössä termofiiliset mikrobilajit eivät kuitenkaan esiinny jätevedenpuhdistamoilla niille epäsuotuisan lämpötilan vuoksi.

Suomen jätevedenpuhdistamoilla prosessiveden lämpötila ei käytännössä normaaliolosuhteissa nouse koskaan yli 30 °C, ellei puhdistamolle tulevan jäteveden joukossa ole tiettyjen teollisuuden alojen lämpimiä rejektivesiä tai altaiden vettä erikseen lämmitetä. Veden lämpötila laitoksella pysyy käytännössä tasaisena ja muutokset ovat hitaita, vaikka tulevan jäteveden lämpötila olisikin hetkellisesti korkea. Usein kyseessä on suhteessa pienestä vesimäärästä, joka tasoittuu prosessissa. Talvisin veden lämpötila on tyypoisempiprosessin kannalta ongelmallinen, koska se hidastaa nitrifikaatiota merkittävästi.

Kuvassa 3 on esitetty lämpötilan sekä käytetyn hiilen lähteen vaikutusta denitrifikaationopeuteen. Kuvasta huomataan, että denitrifikaationopeus nousee suoraviivaisesti lämpötilan noustessa. Suurimpaan denitrifikaationopeuteen päästään, kun hiilen lähteenä käytetään metanolia tai etikkahappoa.



Kuva 3. Lämpötilan ja käytetyn hiilen lähteen vaikutus denitrifikaationopeuteen (Henze, 1997)

Aiheesta julkaistujen tutkimusten perusteella, voidaan lämpötilan sanoa olevan äärimmäisen tärkeä prosessimuuttuja puhdistamolta vapautuneiden N₂O ja NO-päästöjen määrään, kun typenpoistoprosessi on biologinen. Denitrifikaation aikana lämpötilan lasku nostaa vapautuneen N₂O:ta määrää. Taulukosta 2 on esitetty N₂O-päästömääriä denitrifikaation aikana eri lämpötiloissa. Lämpötilan ollessa 5 °C, päästömäärät ovat moninkertaiset verrattuna tilanteeseen, jossa prosessiveden lämpötila on 20 °C.

Taulukko 2. Lämpötilan vaikutus vapautuneisiin N₂O-päästöihin denitrifikaation aikana (Adouani 2013)

Temperature (°C)	20	10	5
N–N ₂ O emission (mg N)	42	142	165
N–NO emission (mg N)	0	28	36
N ₂ O average emission rate (mg _N ·g _{VSS} ⁻¹ ·h ⁻¹)	0.15	0.19	0.21
NO average emission rate (mg _N ·g _{VSS} ⁻¹ ·h ⁻¹)	0	0.04	0.05
Nitrogen consumption (mg _N ·g _{VSS} ⁻¹ ·h ⁻¹)	1.2	0.5	0.25
% N–N ₂ O/N denitrified	13	40	82
% N–NO/N denitrified	0	8	18
VSS (g·L ⁻¹)	3.48	3.28	3.1

Prosessilämpötilan ollessa 5–8 °C jopa 100 % denitrifoidusta tyydestä saatua vapautua ilmakehään NO:na ja N₂O:na. Matala lämpötila hidastaa koko denitrifikaatioprosessia ja kaikkia reaktion kannalta oleellisia denitrifikaatioentsyymejä. (Adouani 2013, 21.)

4.2 Veden pH

Mikrobien kasvua on mahdollista säädellä pH:n avulla. Suurin osa mikrobeista ei pysty toimimaan normaalisti tai ollenkaan pH:n ollessa alle 4 tai yli 9,5. Silloin kun mikrobien kasvulle halutaan luoda mahdollisimman optimaaliset olosuhteet, on prosessissa pyrittävä ylläpitämään bakteerien vaatima, yleensä melko kapea, optimi pH-alue. Yleisesti bakteerien kasvulle optimaalinen pH-alue on 6,5–7,5. (Metcalf & Eddy 1991, 366.)

Tavallisilla yhdyskuntajätevedenpuhdistamoilla pH on yleensä melko lähellä neutraalia tai hieman happaman puolella. Keväisin lumien sulamisvedet kuitenkin laskevat prosessin pH:ta, koska ne ovat usein tavallisiin hulevesiin verrattuna happamampia. Tämä voi aiheuttaa nitrifikaatio- ja denitrifikaatiobakteerien toiminnan heikentymistä, ja saattaa osaltaan lisätä N_2O -päästöjä. Näiden bakteeriryhmien toiminnan heikentyessä koko puhdistusprosessi hidastuu, joka saattaa aiheuttaa biologisten reaktioiden välituotteiden, kuten nitriitin kertymistä prosessiin, joka edelleen vaikeuttaa prosessin kulkua sekä nitrifikaatiossa että denitrifikaatiossa. (Kampschreur ym. 2009, 4101.)

Matala pH saattaa myös muuttaa laitoksen bakteerikantaa. Tällöin ei-toivotut bakteerit saattavat lisääntyä prosessissa aiheuttaen lisää ongelmia, kuten paisuntalietettä, joka vuorostaan saattaa epäsuorasti lisätä päästömääriä. Paisuntalietettä aiheuttavat esimerkiksi rihmaiset bakteerit, jotka sitovat itseensä ilmakuplia ja huonontavat näin lietteen laskeutumista. Paisuntalietettä aiheuttavat bakteerit kilpailevat elintilasta ja ravinnosta laitoksen normaalin bakteerikannan kanssa. Paisuntalietettä saattaa muodostua prosessiin myös monista muista syistä, kuten liuenneen hapen vähäisestä määrästä tai prosessin kuormituksesta johtuen. (Metcalf & Eddy 1991, 553–554.)

Hynes ja Knowles (1984) todistivat, että nitrifikaation aikana vapautuneet N_2O -päästöt olivat riippuvaisia prosessissa vallitsevasta pH:sta. Korkeimmat päästöt mitattiin pH-arvon ollessa 8,5 ja pienimmät arvolla 6. Thoern ja Soerensson (1996) taas tutkivat pH:n vaikutusta denitrifikaatiossa muodostuviin N_2O -päästöihin. Heidän tutkimuksistaan selvisi, että N_2O :a muodostui ainoastaan pH:n ollessa alle 6,8.

Näiden tutkimusten perusteella voidaan olettaa, ettäkun prosessiveden pH on matala, päästöjä vapautuu lähinnä laitoksen denitrifikaatiosta. Nitrifikaatiosta N_2O -päästöjä taas syntyy pH:n noustessa.

On myös mahdollista, että erilaiset bakteerikannat ovat sopeutuneet erilaisiin olosuhteisiin pH:n kannalta, joten varsinkin nopeat muutokset saattavat aiheuttaa typen vapautumista N_2O :na. Muuttuvien prosessiolosuhteiden merkitystä typenpoistolle on käsitelty tarkemmin luvussa 4.6.

Normaalisti pH jätevedenpuhdistamoilla pysyy melko tasaisesti arvossa 7–8 koko prosessin ajan, joten pH:lla oletetaan olevan melko pieni vaikutus todellisuudessa vapautuviin päästöihin (Kampschreur ym. 2009, 4100.)

4.3 Liuenut happi

Jätevedenpuhdistusprosessissa ilmastuksen tarkoituksena on taata bakteereille riittävä happi nitrifikaatiovaiheessa, mutta myös edesauttaa veden sekoittumista ja estää lietteen laskeutuminen altaan pohjalle. Tämän lisäksi ilmastuksella voidaan edistää veden sisältämien yhdisteiden ja puhdistuskemikaalien yhtenäisen pitoisuustason saavuttamista. Sekoituksen ansiosta myös veden lämpötila pysyy tasaisena altaan eri osissa.

Nitrifikaatioprosessissa toimivien mikrobien tarvitsema veteen liuenneen hapen määrä on 1–2 mg/l (Karttunen 1999, 68). Prosessiveteen liuenneen hapen määrän ajatellaan olevan hyvin tärkeä muuttuja tutkittaessa N_2O -päästöjen määrää nitrifikaation aikana. Vähäinen liuenneen hapen määrä johtaa suoraan suurempiin päästöihin, koska se hidastaa bakteerien metaboliaa ja siten koko nitrifikaatioprosessia. Tämä saattaa aiheuttaa ammoniumtypen kertymistä prosessiin ja sen kulkeutumisen denitrifikaatiovaiheeseen. Veteen liuenneen hapen määrän ollessa riittämätön liian kauan, saattaa se pahimmassa tapauksessa aiheuttaa nitrifikaatiossa toimivien mikrobien kuoleman.

Kokeessa, jossa tutkittiin nitrifikaatiobakteerien synnyttämiä N_2O ja NO_2^- -päästöjä huomattiin, että kun liuenneen hapen määrää laskettiin arvosta 7 mg/l arvoon 0,18 mg/l, syntyneen N_2O :n määrä viisinkertaistui (Goreau ym. 1980, 528).

Toisaalta, jos nitrifikaatiovaihetta ilmastetaan liikaa, on mahdollista, että veteen liuenut happi kulkeutuu denitrifikaatiovaiheeseen. Denitrifikaation aikana happi inhiboi denitrifikaatiossa toimivien entsyymien aktiivisuutta hidastaen näin merkittävästi denitrifikaation reaktionopeutta. Koska denitrifikaatio on anaerobinen reaktio, hapen määrän nousu kyseisessä altaassa johtaa suoraan typen vapautumiseen N_2O :na. (Otte ym. 1996, 2421.)

Denitrifikaatiossa toimivat bakteerit pystyvät käyttämään happea soluhengitykseensä. Prosessiveteen liuenut happi aiheuttaa reaktion, jossa bakteerit käyttävät soluhengitykseensä nitraatin sijasta happea, eivätkä näin ollen poista jäteveden sisältämää nitraattia, joka sen seurauksena kertyy prosessiin ja toksisena yhdisteenä edelleen vaikeuttaa prosessissa toimivien mikrobien toimintaa. (Kampschreur ym. 2009, 4101.)

Koska liuenneen hapen määrällä on suuri vaikutus puhdistamolta syntyviin N_2O -päästöihin, on nitrifikaatiovaiheen riittävästä ilmastuksesta huolehdittava. N_2O :n määrän seuraamista altaista on pohdittu typenpoiston toimivuuden varmistamiseksi. (Eggleston ym. 2006, 6.24.)

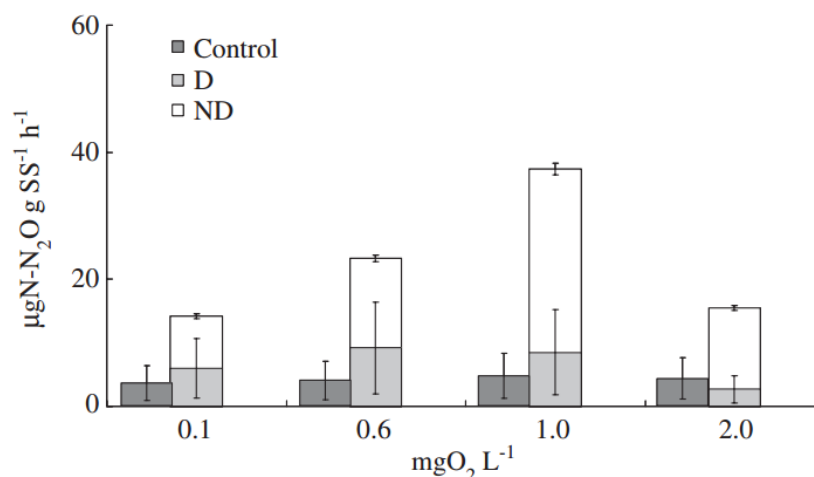
4.4 Nitriitti

Nitriittityppi (NO_2^-) on jätevedenpuhdistamolla nitrifikaatiossa ammoniumtypestä syntyvä yhdiste. Normaalisti nitrifikaation lopputuotteena syntyy nitraattia (NO_3^-), mutta kun nitrifikaatio ei ehdi tapahtua loppuun asti, NO_2^- :ta kertyy prosessiin. NO_2^- on erittäin toksinen yhdiste monille kalalajeille sekä muille vesieliöille. (Metcalf & Eddy 1991, 86.)

Prosessiveteen kertyneen NO_2^- :n tiedetään aiheuttavan N_2O -päästöjä sekä nitrifikaatiossa että denitrifikaatiossa (Kampschreur ym. 2009, 4101).

Kokeessa, jossa denitrifikaatiovaiheeseen syötettiin NO_2^- :a, huomattiin korkeita NO - ja N_2O -päästömääriä. Veteen syötetty NO_2^- myös inhiboi ja osittain tuhosi denitrifikaatiomikrobeja. Tämän lisäksi NO_2^- ei poistunut prosessista, vaan kertyi. Kokeessa 21,8 % veteen syötetystä NO_2^- :stä vapautui N_2O :na. (Schulthess ym., 1995, 218–225.)

Kuviossa 1 on esitetty nitriitin vaikutus N_2O -päästöihin neljässä eri happipitoisuudessa. Musta Control palkki kuvaa päästömääriä ilman nitriittilisäystä ja valko-harmaa palkki nitriittilisäyksen jälkeen. Valkoinen ND-alue edustaa nitrifikaatiossa ja harmaa D-alue denitrifikaatiossa syntyneitä päästöjä. Nähdään, että nitriitin lisääminen nostaa vapautuneita päästömääriä selvästi.



Kuvio 1. N_2O -päästöjen vapautuminen nitriitin läsnä ollessa neljässä eri happipitoisuudessa (Tallec, 2006)

Nitriitin määrän lisääntyminen prosessissa nostaa aina merkittävästi N_2O päästöjä. Päästöt moninkertaistuivat, kun myös hapen määrää nitrifikaatiossa rajoitettiin. (Tallec ym., 2006, 2978.) Prosessiveteen liuenneen hapen merkitystä syntyneisiin N_2O -päästöihin on käsitelty luvussa 4.3.

4.5 Orgaaninen aines

COD:llä eli kemiallisella hapenkulutuksella kuvataan orgaanisen happea kuluttavan aineksen määrää vedessä. Tällä suureella, voidaan kuvata jäteveden vahvuutta ja luonnonvesien saastumista. (Hammer M. & Hammer M. Jr. 2001, 41.) Kokeessa, jossa denitrifikaatioon kykenevää *Alcaligenes faecalis* bakteerikantaa altistettiin olosuhteille, jossa niiden hiilen saantia rajoitettiin, huomattiin typen vapautumista N_2O :na. Lisäksi matala hiilen määrä aiheutti denitrifikaatioprosessin inhiboitumista.

Inhibiitio johtaa siihen, että denitrifikaatio ei välttämättä tapahdu loppuun asti ja näin ollen prosessiveden sisältämä typpi saattaa vapautua N_2O :na

N₂:n sijaan. Koe tehtiin laboratorio-olosuhteissa, joten tulee ottaa huomioon, että todellisuudessa jätevedenpuhdistamoilla mahdollisissa ongelmatilanteissa orgaanisen hiilen saannin estyminen kestää yleensä huomattavasti kauemmin, joten on mahdollista, että vapautuneet päästömäärät ovat huomattavasti suurempia. (Schalk-Otte ym. 2000, 287.)

N₂O-päästöjen määrä riippuu selkeästi jäteveden COD/N suhteesta. N₂O-pitoisuuksia havaittiin suhteen ollessa normaalitasoa selvästi korkeampi sekä matalampi. Suhteen ollessa 20, päästömäärät olivat jopa kymmenkertaisia verrattuna tilanteeseen, jossa suhde oli 10 tai 5. Tämän vuoksi on tärkeää, että denitrifikaatiomikrobeille on tarjolla tarpeeksi orgaanista hiiltä, kuitenkin ylikuormittamatta prosessia. Näin voidaan minimoida puhdistamolta syntyvät N₂O-päästöt. (Wu, Zhang, Jia, Xie, Gu, Li & Gao 2009, 2916.)

Kokeessa, jossa tutkittiin väkevien jätevesien typenpoistoprosessia matalilla COD/N suhteilla, huomattiin että N₂O:ta vapautui, kun suhde oli alle 3,5. Jopa 20 % syötetystä tyypestä saattoi vapautua N₂O:na. Suurimmat päästöt havaittiin denitrifikaatiossa, vaikka myös nitrifikaatiossa mitattiin korkeita N₂O-pitoisuuksia. (Itokawa, Hanaki & Matsuo 2001, 659–663.)

4.6 Nopeasti muuttuvat prosessiolosuhteet

Monissa tutkimuksissa N₂O-päästöjen nousu voidaan selittää nopeasti muuttuvilla prosessiolosuhteilla, kuten ammoniakkin määrän nopeana nousuna, hapen määrän rajoittamisena tai nitriittikonsentraation muutoksena (Kampschreur ym. 2009, 4101). Todennäköinen selitys tälle ilmiölle on, että bakteerin metabolialla kestää tottua prosessin tilan muutoksiin, joka johtaa hetkellisesti huomattaviin N₂O-päästöihin.

Jätevedenpuhdistamon mikrobit pystyvän ajan kuluessa sopeutumaan muuttuviin ympäristöolosuhteisiin. Bakteerikannat, jotka altistettiin jatkuville ympäristömuutoksille, pystyivät vähentämään N₂O-päästöjä sopeutumalla. (Kampschreur ym. 2009, 4101.)

Käytännössä jätevedenpuhdistamoilla prosessiolosuhteet pysyvät normaaliolosuhteissa tasaisina. Suuren vesimäärän vuoksi laitokselle tulevan veden ominaisuudet, kuten lämpötila ja pH, tasoittuvat suuren vesimäärän vuoksi. Toisaalta esimerkiksi veteen liunneen hapen määrä saattaa romahtaa hetkellisesti, jos altaiden ilmastaminen estyy esimerkiksi laiterikon vuoksi. Lisäksi laitokselle saapuvat väkevät jätevedet saattavat nopeasti kuluttaa käytännössä kaiken hapen tietystä osasta ilmastusallasta. (Leimu, sähköposti-viesti 21.7.2016)

4.7 Epäsuorasti vaikuttavat tekijät

Kaikki edellä mainitut (luvut 3.4.1–3.4.6) tekijät, saattavat vaikuttaa myös epäsuorasti N₂O-päästöihin. Näiden tekijöiden lisäksi kaikki tekijät, jotka vaikeuttavat nitrifikaatio- ja denitrifikaatiobakteerien toimintaa, vaikeuttavat tällöin koko typenpoistoprosessia.

Puhuttaessa epäsuorasti vaikuttavista tekijöistä tarkoitetaan jäteveden ominaisuuksia tai prosessiolosuhteita, jotka eivät suoraan vaikuta päästömääriin, mutta saattavat johtaa niihin. Esimerkiksi jäteveden mukana puhdistamolle saapuvat toksiset yhdisteet saattavat inhiboida bakteerien toimintaa ja esimerkiksi nitrifikaatiossa tämä voi johtaa nitriitin kertymiseen prosessissa. (Kampschreur ym. 2009, 4100.) Nitriitin on taas todettu lisäävän N_2O -päästöjä. Nitriitin vaikutusta N_2O :n muodostumiseen on käsitelty luvussa 4.4.

Jätevedenkäsittelyssä typenpoisto on biologinen ja siten häiriöille herkkä prosessi, johon monet prosessiolosuhteet vaikuttavat. Yksi prosessin olosuhde vaikuttaa useisiin muihin yksikköprosesseihin. Poikkeustilanteissa yksi prosessin ongelma johtaa helposti toiseen. (Leimu, sähköpostiviesti 21.7.2016)

5 HS-VEDEN PAROISTEN PUHDISTAMO

Hämeenlinnan Seudun Vesi Oy eli HS-Vesi on Hämeenlinnan, Hattulan ja Akaan omistama vuonna 2001 perustettu vesihuolto-yhtiö. Yhtiön toimintaan kuuluu jätevedenkäsittelyn lisäksi juomaveden hankinta ja jakelu. Puhdasta vettä johdetaan asiakkaille noin 6 miljoonaa kuutiota vuodessa ja yhtiö käsittelee vuosittain yli 8 miljoonaa kuutiota jätevettä.

Pohjavesi-, tekopohjavesi ja vedenkäsittelylaitoksia on yhteensä kymmenen ja jätevedenpuhdistamoita kolme. Paroisten jätevedenpuhdistamon lisäksi laitoksia on myös Lammilla ja Toijalassa.

Paroisten puhdistamo on Hämeenlinnan Seudun Veden jätevedenpuhdistamoista suurin. Laitoksella käsitellään jätevesiä Hämeenlinnan kantakaupungista, Kalvolasta, Hattulasta, Hauholta, Tuuloksesta ja Rengosta. Laitoksen asukasvastineluku on 117 000 ja saapuvasta jätevedestä n. 10 % on teollisuuden jätevesiä, jotka vastaavat ominaisuuksiltaan hyvin pitkälti yhdyskuntajätevesiä.

5.1 Puhdistamon toiminta yleisesti

Kuvassa 4 (s. 17) on ilmakehu Hämeenlinnan Seudun Vesi Oy:n Paroisten jätevedenpuhdistamosta, johon on merkitty prosessiveden ja lietteen kierto. Laitokselle tuleva jätevesi johdetaan ennen altaita välppäykseen, jossa jätevedestä poistetaan suurin kiintoaine mekaanisesti. Näin pystytään vähentämään prosessin biologista kuormitusta ja vähentämään ilmastuksen tarvetta. Hiekanerotusaltaita on kaksi ja niissä jäteveden sisältämä hiekka laskeutetaan altain pohjalle. Hiekanerotuksen jälkeen jäteveteen lisätään ferrosulfaattia vedessä olevan liukoisen fosforin saostamiseksi.

Esikäsitelty jätevesi johdetaan anaerobiseen sekoitusaltaaseen, jossa tapahtuu denitrifikaatiota. Altaaseen syötetään tämän lisäksi nitraattipitoista vettä jälkiselkeytyksestä ja esikäsiteltyjä mädättämön rejektivesiä. Typenpoistoprosessissa nitrifikaatio tapahtuu ennen denitrifikaatiota, vaikka altaat ovat päinvastaisessa järjestyksessä konkreettisesti. DN-prosessi kuitenkin toimii halutulla tavalla, koska vettä kierrätetään. Sekoitusaltaaseen siis syötetään nitraattia sisältävää vettä myöhemmistä prosessivaiheista.



Kuva 4. Paroisten puhdistamon päävaiheet ja tässä työssä toteutetut mittauspisteet

Ensimmäisen vaiheen ilmastuksessa (ks. kuva 5, s. 18) jäteveden sisältämä fosfori saostetaan kemiallisesti ferrosulfaatin avulla. Ilmastusaltaassa ferrosulfaatti hapettuu, jolloin se muodostaa fosforin kanssa laskeutuvan sakan. Ilmastusaltaassa mikrobit hajottavat orgaanista ainesta hyödyntäen jäteveden sisältämää typpeä. Nitrifikaatiossa ammonium-muodossa oleva typpi muuttuu bakteerien metabolian ansiosta nitraatiksi. Tosin nitrifikaatio tapahtuu vasta 2- vaiheen ilmastuksessa. Bakteerit tarvitsevat hiilenlähteen toimiakseen kunnolla ja Paroisten puhdistamolla tähän prosessivaiheeseen syötetäänkin metanolia.



Kuva 5. 1-vaiheen ilmastusallas (Kuva: Rilla)

Ilmastuksessa syntynyt fosforisakka laskeutetaan selkeytysaltaan pohjalle. Laskeutetussa lietteessä on myös paljon kuolleita bakteereita. Laskeutunut liete pumpataan altaan pohjalta laitoksen mädättämöön jatkokäsittelyä varten.

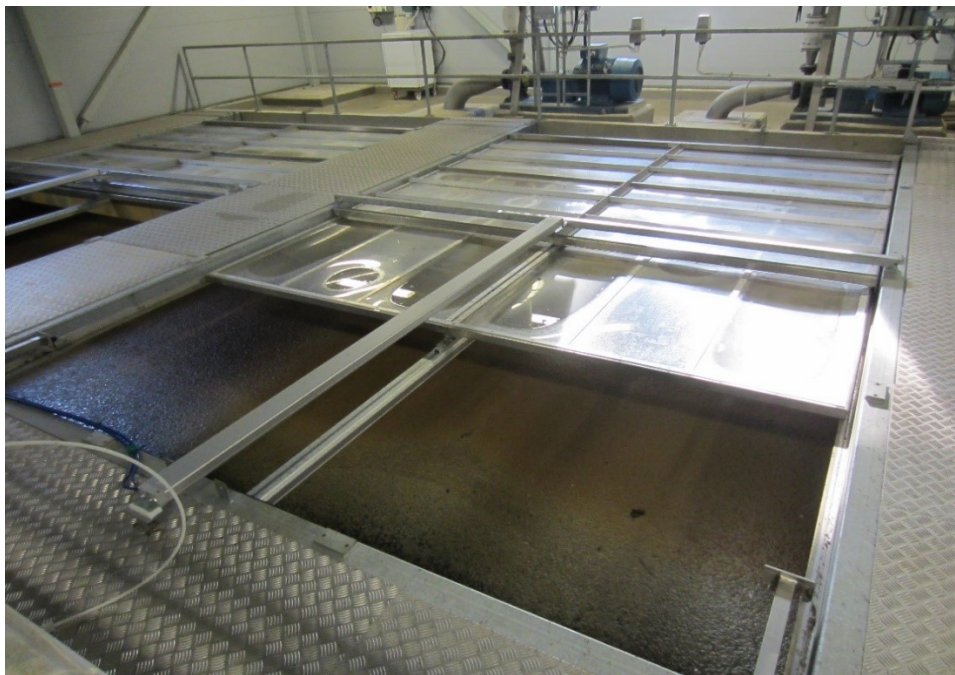
Pääasiallinen nitrifikaatio tapahtuu 2-vaiheen ilmastuksessa. Metanolia syötetään 1-vaiheen tavoin myös 2-vaiheen ilmastukseen. Ilmastusaltaaseen syötetään myös meesapölyä, eli kalsiumkarbonaattia (CaCO_3), jotta prosessiveden pH saadaan halutulle tasolle. Bakteerien toiminnan optimoimiseksi, pH-arvon säätely on tärkeää. Optimiarvoksi laitoksella on vakiintunut hie-
man alle 7.

Jälkiselkeytysaltaita (kuva 6, s. 19) on kuusi kappaletta ja ne ovat toiminta-
periaatteeltaan samanlaisia, kuin väliselkeytysaltaat. Tavoitteena on poistaa vedestä mahdollisimman paljon kiintoainetta ennen veden johtamista flo-
taatioon. Koska nitrifikaatiota tapahtuu 2-vaiheen ilmastuksessa, on selkey-
tysaltaiden vesi hyvin nitraattipitoista ja sen vuoksi sitä palautetaan takaisin anaerobiseen sekoitusaltaaseen.



Kuva 6. 2-vaiheen selkeytysaltaat (Kuva: Rilla)

Ennen flotaatioon johtamista veteen lisätään polyalumiinikloridia (PAX), joka edesauttaa flokkautumista. Flokit muodostuvat, kun kiintoaine hiukkas tarttuvat toisiinsa. Mitä suurempia muodostuneet flokit ovat, sen nopeammin ne laskeutuvat. Muodostuneet flokit nostetaan pinnalle dispersioiveden avulla. Syntyneet flokit kaavitaan kahden flotaatioaltaan pinnalta ja johdetaan lietteenkäsittelyyn. Toinen laitoksen kahdesta flotaatioaltaasta on esitetty kuvassa 7. Puhdistettu vesi pumpataan flotaatioaltaan pohjasta Rautamonon kautta Vanajaveteen. (Leimu, sähköpostiviesti 21.7.2016)



Kuva 7. Flotaatioallas (Kuva: Rilla)

5.2 Typenpoiston toteutus

Paroisten jätevedenpuhdistamolla, typenpoisto on toteutettu DN-prosessilla, jossa esikäsitelty jätevesi syötetään suoraan hapettomaan denitrifikaatioaltaaseen. Kyseiseen altaaseen syötetään nitraattipitoista vettä myös jälkiselkeytyksestä ja esikäsiteltyä mädättämön rejektivettä.

Denitrifikaatiolohkossa on mekaanisia potkurisekoittimia, joilla estetään lietteen laskeutuminen altaan pohjalle ja varmistetaan saostuskemikaalin ja eri vaiheista altaaseen tulevien vesien sekoittuminen. Tällä saavutetaan altaaseen yhtenäinen aineiden pitoisuustaso ja lämpötila. Aktiivilietteen kiertämisellä varmistetaan optimaalinen puhdistustulos ja estetään bakteerimassan poishuuhtoutuminen.

Pääasiallinen nitrifikaatioprosessi tapahtuu vasta toisen vaiheen ilmastuksessa, jota ennen vesi on jo kertaalleen ilmastettu ja laskeutettu (ks. kuva 4, s. 17). Toisen vaiheen ilmastus on toteutettu kahdella hevosenkengän muotoisella altaalla, jossa nitrifikaatio tapahtuu. Ilmastuksen jälkeen vesi johdetaan jälkiselkeytykseen, josta vettä pumpataan flotaatioon ja takaisin hapettomaan vaiheeseen. (Leimu, sähköpostiviesti 21.7.2016)

6 KOKEELLINEN OSIO

Tässä luvussa on käsitelty opinnäytetyön näytteenotto-, mittaus- ja analyysimenetelmät puhdistamolta syntyvien N₂O-päästöjen selvittämiseksi.

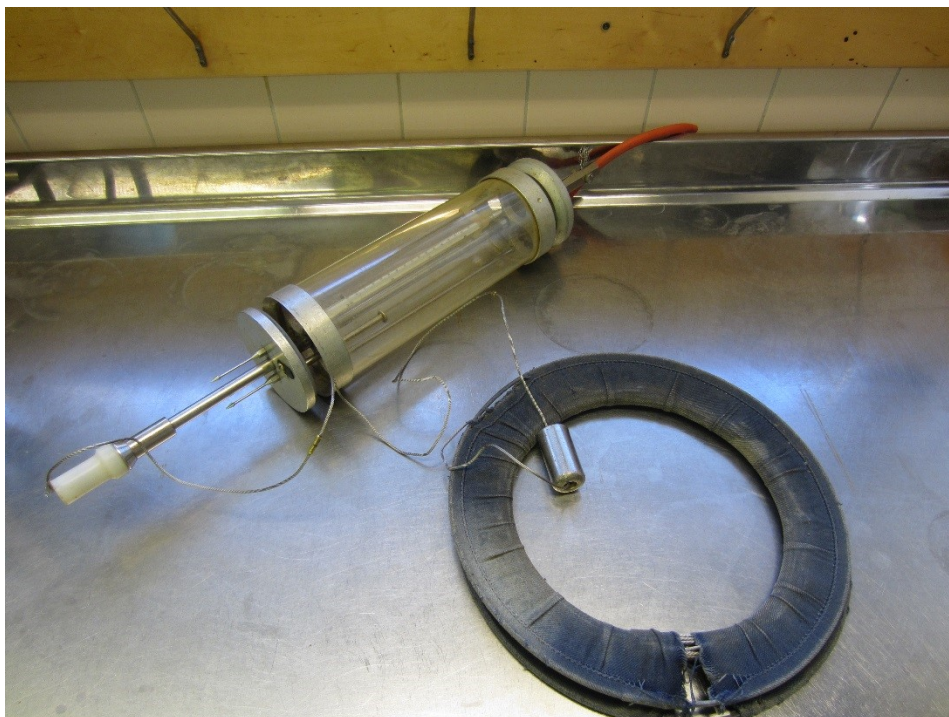
6.1 Koejärjestelyt

Mahdolliset N₂O-päästöt syntyvät pääasiallisesti hapettomassa lohkossa, mutta on todennäköistä, että päästöjä syntyy myös puhdistamon muiden osaprosessien aikana, kuten selkeytys- ja ilmastusaltaissa. Tämän vuoksi näytteitä otettiin ensin useammista näytepisteistä, jonka jälkeen päädyttiin seitsemään vakituiseen näytteenottopaikkaan. Näytteenotot suoritettiin vuoden 2015 helmikuusta lähtien vuoden 2016 tammikuuhun asti. Taulukossa 3 on esitetty näytteenottopisteitä vastaavat prosessin osat ja valikointuneet mittauspisteet.

Taulukko 3. N₂O-mittauspisteet selityksineen sekä vakiintuneet mittauspisteet

Mittauspiste	Selitys	Vakiintunut mittauspiste
1.	Vanhan puolen selkeytys	1
2.	Vanhan puolen selkeytys	
3.	Vanhan puolen ilmastus	
4.	Vanhan puolen ilmastus	
5.	Vanhan puolen esiselkeytys	
6.	Saostusaltaan jälkeinen selkeytys	
7.	Denitrifikaatio allas	
8.	Denitrifikaatio allas	2
9.	Denitrifikaatio allas	
10.	Saostusallas	
11.	Saostusallas	3
12.	Saostusallas	
13.	Saostusaltaan jälkeinen selkeytys	
14.	Nitrifikaation jälkeinen selkeytys	
15.	Nitrifikaation jälkeinen selkeytys	4
16.	16. 2-vaiheen ilmastus (=nitrifikaatioallas)	
17.	17. 2-vaiheen ilmastus (=nitrifikaatioallas)	
18.	18. 2-vaiheen ilmastus (=nitrifikaatioallas)	5
19.	19. 2-vaiheen ilmastus (=nitrifikaatioallas)	
20.	20. 2-vaiheen ilmastus (=nitrifikaatioallas)	6
21.	2-vaiheen ilmastus (=nitrifikaatioallas)	
22.	Flotaatio	7

Näytteet otettiin altaista ruttner-näytteenottomella (kuva 8, s. 22), jonka avulla voitiin minimoida veden sekoittuminen ja tätä kautta kaasun karkaaminen. Vesinäytettä otettiin 30 ml muovisella 60 ml:n ruiskulla ruttnerissa olevan kumiletkun kautta.



Kuva 8. Ruttner-näytteenotin (Kuva: Rilla)

Vesinäytteiden lisäksi otettiin myös suoria kaasunäytteitä kammion avulla, jolloin saatiin tietää altaasta vapautuneen kaasun määrä aikayksikköä kohti. Kammion tilavuus oli 5,7 l ja käytettyjen kaasuiskujen tilavuus oli 30 ml. Kammioista otettiin neljä näytettä 0,5–5 minuutin välein. Kaasupitoisuuden muutoksesta kammion sisällä laskettiin vuo veden ja ilmakehän välillä. Laskennassa käytettiin lineaarisen regressiosuoran kulmakerrointa ($[k]$, ppm/h), tai mikäli kaasun pitoisuus kammiossa oli selvästi saturoituva ($R^2 > 0,9$), kahden ensimmäisen näytteen välisen suoran kulmakerrointa. Tulokset laskettiin ideaalikaasulain mukaisesti:

$$F = k \frac{T_{NTP}}{T} \frac{M}{V_m} \frac{V}{A},$$

missä F on vuo veden ja ilman välillä ($\text{g/m}^2/\text{h}$), T_{NTP} normaalilämpötila $273,15 \text{ }^\circ\text{K}$, T kaasun keskilämpötila kammiossa mittaushetkellä ($^\circ\text{K}$), M kaasun moolimassa (g/mol) ja V_m kaasun moolitilavuus ($22,41 \text{ m}^3/\text{mol}$) normaalipaineessa ja -lämpötilassa. V ja A ovat kammion tilavuus ($0,0057 \text{ m}^3$) ja kammion rajaaman alueen pinta-ala ($0,05 \text{ m}^2$).

Näytteet kuljetettiin Lammin biologiselle asemalle, jossa ne esikäsiteltiin ja siirrettiin näytepulloihin odottamaan analysointia kaasukromatografilla (kuva 9, s. 23). Näytteet säilytettiin kylmässä mittaukseen asti bakteeritoiminnan minimoimiseksi.



Kuva 9. Kaasukromatografipullojen huuhtelussa ja vakumoinnissa käytetty laitteisto

Kaasukromatografissa käytettävät pullot huuhdeltiin heliumilla, jonka jälkeen ne vakumoitiin. Pullojen tilavuus oli 12 ml. Kammiomittauksesta otetut kaasunäytteet ruiskutettiin butylikumikorkin läpi suoraan pulloihin, mutta vesinäytteet lämmitettiin ensin huoneenlämpöiseksi (20 °C) vesihautteessa (ks. kuva 10). Tämän jälkeen niihin lisättiin 30 ml heliumkaasua ja pidettiin n. 5 minuuttia ravistelijassa, jotta vedessä oleva N_2O vapautuisi kaasufaasiin. Kaasufaasi siirrettiin heliumilla huudeltuihin ja tyhjiöityihin näytepulloihin.



Kuva 10. Vesinäyteruiskujen lämmitys

Tämän jälkeen kaikkien pullojen sisältämät kaasupitoisuudet mitattiin kaasukromatografilla (kuva 11). Helium toimii menetelmässä kantajakaasuna ja näytteen kaasut kulkeutuvat sen mukana ja erottuvat laitteen sisältämässä kolonnissa (ShinCarbon ST 100/200, RESTEK). Erotusmenetelmä perustuu kaasujen erilaisiin vuovaikutuksiin kolonnissa olevan stationäärifaasin kanssa, jolloin eri kaasut kulkeutuvat kolonin läpi eri nopeuksilla. BID-detektorin (Barrier Ionization Discharge) mittaamasta kaasun ionisaatioenergiasta piirretyn piikin pinta-alaa verrattiin tunnetuista kaasupitoisuuksista määritetyn kalibrointisuoran pinta-ala – pitoisuusriippuvuuteen. Alkuperäinen liuenneen kaasun pitoisuus vesinäytteessä laskettiin Henryn lain mukaisesti. (Sander. 2015, 4399–4981.)



Kuva 11. Kaasukromatografi, GC-2010 Plus, Gas Chromatograph, Shimadzu.

6.2 Tilastolliset menetelmät

Tilastollisia menetelmiä hyödyntämällä pyritään arvioimaan analysoitujen tulosten merkitsevyyttä ja tekemään luotettavia johtopäätöksiä niiden pohjalta.

6.2.1 Pearsonin korrelaatiokerroin

Muuttujien välistä yhteyttä voidaan tarkastella laskemalla muuttujien välinen korrelaatiokerroin. Kertoimen avulla voidaan päätellä muuttujien välisen yhteyden voimakkuutta. Pelkästään korrelaation avulla ei kuitenkaan voida todeta muuttujien välistä syy-seuraussuhdetta, vaan jokin kolmas muuttuja saattaa vaikuttaa molempiin tutkittaviin muuttujiin. Pearsonin korrelaatiokerroin on yleisimmin käytetty korrelaatiokerroin, joka lasketaan seuraavasti:

$$r = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum[(x_i - \bar{x})^2] \cdot [\sum(y_i - \bar{y})^2]}}$$

Kaavassa

x_i = muuttujan X i. havaintoarvo

\bar{x} = x_i -arvojen keskiarvo

y_i = muuttujan Y i. havaintoarvo

\bar{y} = y_i -arvojen keskiarvo

Korrelaatiokertoimen arvo on aina -1–1. Mitä lähempänä korrelaation arvo on -1:stä, sitä suurempaa on muuttujien välinen käänteinen yhteys. Kun korrelaatiokertoimen arvo on lähellä +1:stä, muuttujien välillä on puolestaan positiivinen riippuvuus. Korrelaatiokertoimen arvon ollessa lähellä nollaa, muuttujien arvot ovat toisistaan riippumattomia tai niiden välinen riippuvuus ei toteuta lineaarista mallia. Pearsonin korrelaatiokertoimella voidaan mitata ainoastaan lineaarista riippuvuutta. (Holopainen & Pulkkinen 2008, 233–234.)

6.2.2 P-arvo

Korrelaatiokertoimen arvo on useimmiten erisuuri kuin nolla. Peruskysymyksenä on usein, milloin korrelaation arvo poikkeaa tarpeeksi nollasta, jotta muuttujien välillä voidaan sanoa olevan yhteys. Korrelaation merkitsevyyttä voidaan testata laskemalla p-arvo. P-arvo kuvaa erehtymisriskiä, silloin kun nollahypoteesi hylätään. (Holopainen & Pulkkinen 2008, 242–243.)

6.2.3 Regressio

Jos todetaan, että muuttujien välillä on korrelaatiota, voidaan regressioanalyysin avulla tutkia muuttujien välisiä syy-seuraussuhteita ja kuvata niitä matemaattisilla malleilla. Regression avulla voidaan siis päätellä, selittääkö toinen muuttuja toisen. Regressioanalyysillä voidaan tutkia myös useiden muuttujien syy-seuraussuhteita. Käytännössä selittäviä muuttujia on usein monia ja ne pyritään valitsemaan siten, etteivät ne korreloi keskenään. (Holopainen & Pulkkinen 2008, 259–261.)

7 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Tässä luvussa käsitellään N₂O-päästömittaukset ja jätevedenpuhdistusprosessin tilaa N₂O-mittausten aikana, sekä N₂O-päästöjen riippuvuutta eri prosessimuuttujien välillä. Prosessiolosuhteiden arvot on saatu Paroisten jätevedenpuhdistamolla käytössä olevista jatkuvatoimimisista mittareista. N₂O pitoisuudet on määritetty Lammilla GC-2010 Plus, Shimadzu kaasukromatografilla.

7.1 Typpioksiduulipäästöt

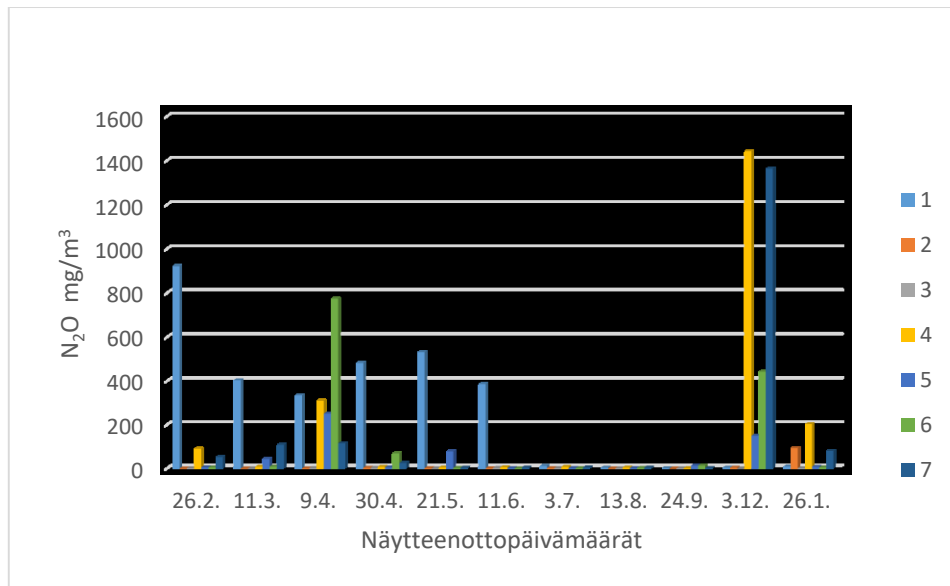
Tässä luvussa käsitellään N₂O- ja puhdistamon kokonaiskasvihuonekaasupäästöjä.

7.1.1 N₂O-pitoisuudet

Taulukossa 4 ja kuviossa 2 (s. 27) on esitetty mittauspisteistä 1–7 tehty N₂O-mittaustulokset ajalta 26.2.2015–26.1.2016. Mittauspisteitä oli aluksi yhteensä 22 kappaletta ja niistä N₂O-mittauksi tehtiin kolmen näytteenoton ajan (Liite 1). Vakituisiin seitsemään mittauspisteeseen päädyttiin sen perusteella, missä mitattiin suurimmat N₂O-pitoisuudet ja joista N₂O päästöjä voitiin olettaa syntyvän.

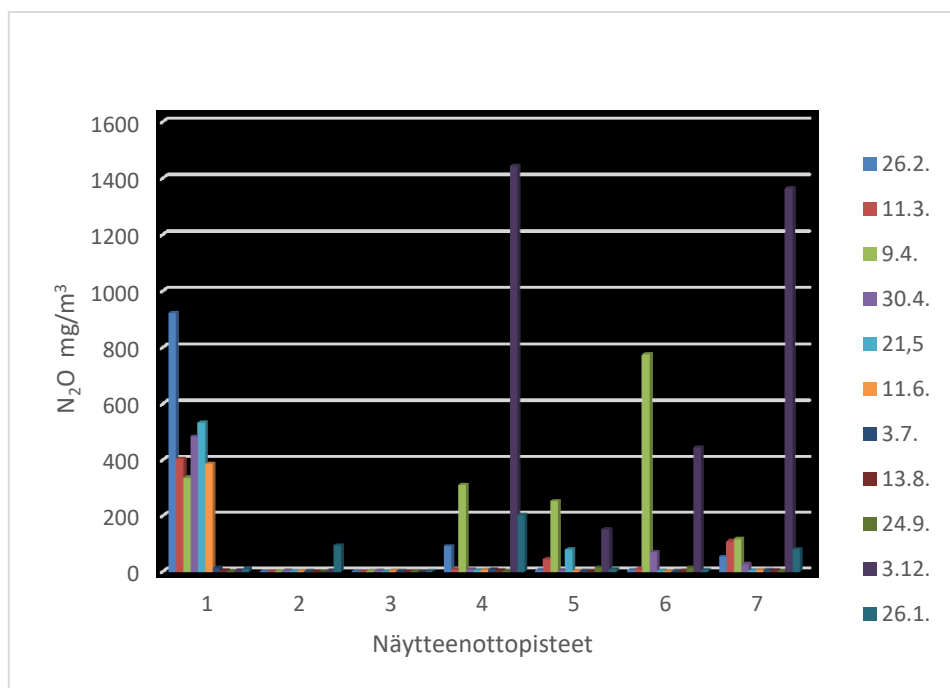
Taulukko 4. N₂O-pitoisuudet (mg/m³ prosessivettä)

Päivämäärä	N2O_1	N2O_2	N2O_3	N2O_4	N2O_5	N2O_6	N2O_7
26.2.	921,0	0,3	1,1	89,9	5,5	5,0	51,9
11.3.	403,7	0,4	0,3	8,2	43,3	8,8	108,2
9.4.	334,6	0,8	1,7	309,5	251,1	774,4	115,3
30.4.	482,5	3,3	2,6	7,6	4,9	68,8	25,1
21.5.	532,2	1,6	0,3	4,6	77,6	2,6	3,8
11.6.	386,1	1,4	2,6	5,6	2,0	0,9	4,7
3.7.	11,8	1,8	1,7	7,6	2,1	1,7	5,4
13.8.	3,8	0,3	0,7	4,3	1,8	2,9	4,4
24.9.	1,4	0,0	0,8	1,7	13,2	13,1	2,4
3.12.	4,2	3,7	0,0	1442,1	150,0	443,1	1363,5
26.1.	9,2	92,9	1,3	202,9	8,0	5,3	79,8



Kuvio 2. N₂O-pitoisuudet (mg/m³ prosessivettä) kaikkina näytteenottopäivinä mittauspisteistä 1–7

Kuviosta 3 nähdään, että alkuvuodesta N₂O-pitoisuudet vaihtelivat paljon eri mittapisteiden välillä. Kesäkuussa poikkeavia N₂O-pitoisuuksia mitattiin ainoastaan pisteestä 1. Heinä- ja syyskuun välisenä aikana N₂O pitoisuudet ovat olleet erittäin matalat valituissa mittauspisteissä. Vuodenajan vaikutus on selvästi havaittavissa, koska kesä- ja syyskuun välisenä aikana N₂O-päästömäärät ovat selvästi matalammat, kuin muina kuukausina. Kesä-syyskuussa pitoisuudet ovat suurimmillaan 13,2 mg/m³, lukuun ottamatta kesäkuussa pisteessä 1 mitattua pitoisuutta, joka on 386,1 mg/m³.



Kuvio 3. N₂O-pitoisuudet (mg/m³) mittauspisteistä 1–7 kaikkina näytteenottopäivinä

Vuoden 2015 aikana N₂O:n pitoisuudet ovat olleet selvästi koholla mittauspisteissä 1, 4, 5, 6 ja 7 (ks. kuvio 3).

Mittauspiste 1 edustaa laskeutusallasta, jota käytetään mädättämön rejektivesien käsittelyyn. Pisteessä 1 päästöjä on helmikuusta kesäkuuhun asti. Suurin pitoisuus kyseisestä pisteestä mitattiin helmikuussa.

7.1.2 N₂O-, CH₄- ja CO₂-päästövuot

Tässä luvussa on tarkasteltu Paroisten puhdistamon kasvihuonekaasupäästöjä vuodelta 2015. Laskennassa on otettu huomioon CH₄- ja CO₂-päästöt, N₂O-päästöjen lisäksi. Tarkat päästövuot on esitetty liitteessä 2.

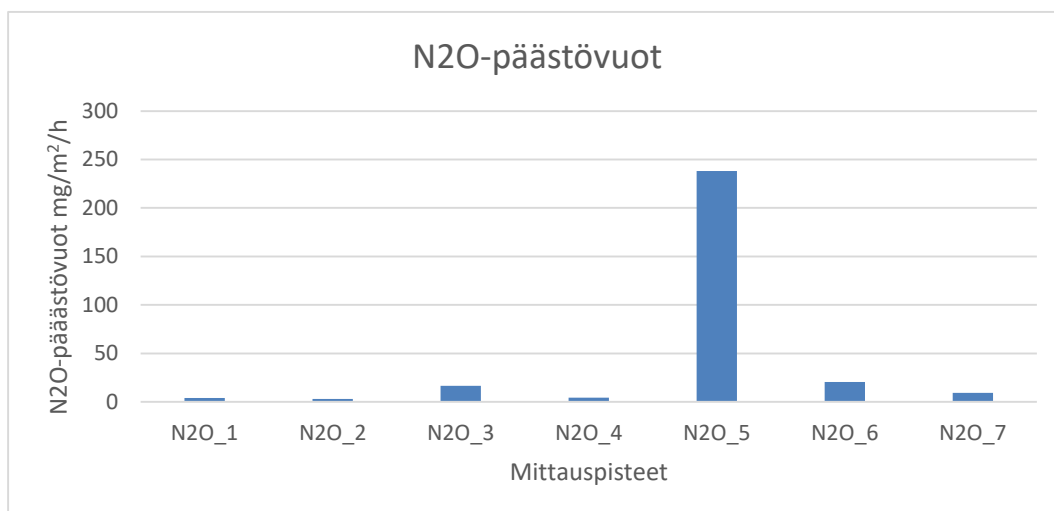
Altaista vapautuvia N₂O-päästövirtoja mitattiin vaihtelevasti taulukon 5 mukaan. N₂O-pitoisuusmittaukset aloitettiin 26.2, mutta ensimmäiset kammiomittaukset suoritettiin 9.4. Näistä arvoista pystyttiin laskemaan arvio jätevedenpuhdistamon vuosittaisista päästömääristä. Laskenta on suoritettu arvioimalla kammiomittausten perusteella, vuosittainen keskiarvo jokaiselle mittauspisteelle. Tämän jälkeen saaduista arvoista on laskettu altaiden pinta-alojen avulla vuosittaiset päästömäärät.

Taulukko 5. N₂O-päästövuot (mg/m²/h) ja altaiden pinta-alat (m²)

Altaiden pinta-alat	240	500	500	333	532	532	50
Päivämäärä	N2O_1	N2O_2	N2O_3	N2O_4	N2O_5	N2O_6	N2O_7
9.4.	1,86	0,14		4,01	90,49		9,10
30.4.	6,57			0,21		18,32	
21.5.	9,54	0,19	42,72	0,13	65,20	6,96	
11.6.	5,29	0,72	2,36		14,79		
3.7.	0,04	0,60	4,21	0,09	34,72	1,55	
13.8.		13,16		0,10	56,38	55,36	
24.9.							
3.12.	1,11			21,25	1167,21		
keskiarvo	4,07	2,96	16,43	4,30	238,13	20,55	9,10
N2O kg/a	8,55	12,98	71,98	12,54	554,89	47,88	3,99
CO2 t/a	2,56	3,89	2,16	3,76	166,46	14,36	1,20
yhteensä kg/a N2O:ta	1 316						
yhteensä kg/a CO2-ekv	394 667						

Koska N₂O on noin 300 kertaa voimakkaampi kasvihuonekaasu, kuin CO₂, on taulukkoon 5 myös laskettu N₂O-päästöt hiilidioksidiekvivalentteina (CO₂-ekv). Suurimmat päästömäärät mitattiin pisteestä 5, joka vastaa prosessin 2-vaiheen ilmastuksen 2-linjaa. Yhteensä arvioitujen N₂O-päästöjen määrä on 1 315 kg vuodessa, joka vastaa 394 667 kg CO₂-ekv.

Kuviossa 4 (s. 29) on esitetty päästövirtojen keskiarvot (mg/m²/h) mittauspisteistä vuodelta 2015. Kuviosta nähdään, että suurimmat päästömäärät vapautuivat mittauspisteestä 5, joka vastaa 2-vaiheen ilmastusta. Vaikka mittauspisteessä prosessiveden N₂O-pitoisuus on matala (ks. kuvio 3, s. 27), päästömäärät ovat korkeat, koska N₂O-vapautuu ilmastuksen vuoksi nopeasti prosessivedestä.



Kuvio 4. Keskiarvo N₂O-päästövirroista (mg/m²/h) 2015

Taulukossa 6 on tarkasteltu jätevedenpuhdistamon CH₄-päästöjä vuoden 2015 aikana samaan tapaan, kuin taulukossa 5. Suurimmat päästömäärät mitattiin pisteessä 2, joka vastaa prosessin anaerobista sekoitusallasta. CH₄ on 25 kertaa voimakkaampi kasvihuonekaasu, kuin CO₂. Yhteensä arvioituja CH₄-päästöjä syntyi 7 910 kg eli muutettuna hiilidioksidiekvivalentiksi 197 754 kg vuodessa

Taulukko 6. CH₄-päästövuot (mg/m²/h) ja altaiden pinta-alat (m²)

Altaiden pinta-alat	240	500	500	333	532	532	50
Päivämäärä	F_CH4_1	F_CH4_2	F_CH4_3	F_CH4_4	F_CH4_5	F_CH4_6	F_CH4_7
9.4.	0,49	8,96	25,00	0,10	6,86		1,88
30.4.	0,27	27,70	62,25	0,87		7,24	
21.5.	2,76	69,59	217,60	0,06	47,42	7,50	
11.6.	0,53	15,12	32,62	0,09	13,79	2,94	
3.7.	7,01	74,64	488,20	0,04	11,24	3,65	
13.8.	0,51	9 881,01	833,22	0,16	44,62	47,74	
24.9.							
3.12.	6,30	71,59	517,92	0,02	39,42		
keskiarvo	2,55	1 449,80	310,97	0,19	27,23	13,81	1,88
CH4 kg/a	5,37	6 350,13	1 362,06	0,56	126,88	64,37	0,82
CO2 kg/a	134,27	158 753,19	34 051,42	13,94	3 171,97	1 609,33	20,56
yhteensä kg/a CH4	1 806,4						
yhteensä kg/a CO2-ekv	7 910,2						

Taulukossa 7 (s. 30) on tehty CO₂-päästöistä samanlainen laskenta, kuten taulukoissa 5 ja 6. Suurimmat CO₂-päästöt mitattiin pisteessä 5 ja yhteensä CO₂-päästöjä syntyi arviolta 806 250 kg vuoden aikana.

Taulukko 7. CO₂-päästövuot (mg/m²/h) ja altaiden pinta-alat (m²)

Altaiden pinta-alat	240,00	500,00	500,00	333,00	532,00	532,00	50,00
Päivämäärä	F_CO2_1	F_CO2_2	F_CO2_3	F_CO2_4	F_CO2_5	F_CO2_6	F_CO2_7
9.4.	826,93	489,10	14 769,06	584,12	36 787,27		2 444,46
30.4.	648,39	495,60	21 841,95	563,19		25 155,94	
21.5.	939,35	761,69	27 128,25	460,48	103 771,98	21 030,33	
11.6.	595,10	628,55	7 435,08	500,58	64 759,31	13 798,05	
3.7.	670,23	713,66	73 419,11	405,79	78 852,59	8 431,19	
13.8.	2 097,65	7 347,41	47 450,78	645,69	156 294,01	120 872,79	
24.9.							
3.12.	20 860,02	644,04	55 344,31	450,84	148 573,52		
keskiarvo	3 805,38	1 582,86	35 341,22	515,81	98 173,11	37 857,66	2 444,46
CO2 t/a	3,81	1,58	35,34	0,52	98,17	37,86	2,44
yhteensä kg/a CO2-ekv	806 250,19						

Talukossa 8 on esitetty eri kaasujen vuosikeskiarvot yhtä puhdistamolla käsiteltävää jätevesikuutiota kohti sekä kaasujen prosentuaalinen osuus kokonaispäästöistä. Prosenttiosuudet on laskettu hiilidioksidiekvivalenttien avulla, eli osuudet kuvaavat kaasujen kokonaisvaikutusta.

Taulukko 8. N₂O-, CH₄- ja CO₂-päästöt suhteutettuna käsiteltävään jäteveeseen ja osuudet kokonaispäästöistä (%)

	vuoden keskiarvo:	osuus kokonaispäästöistä %
N ₂ O mg/m ³	177	29,0
CH ₄ mg/m ³	1007	13,8
CO ₂ g/m ³	105	57,2

Taulukossa 9 on esitetty arvio laitoksen kokonaispäästöistä hiilidioksidiekvivalentteina. Puhdistamolta vapautui vuoden 2015 aikana arviolta 1 438 tonnia CO₂-päästöjä, eli n. 183 g jokaista kuutiota käsiteltyä jätevettä kohti.

Taulukko 9. Kokonaispäästöt (CO₂-ekv)

Kokonaispäästöt hiilidioksidiekvivalentteina t/a	1438
Käsiteltävä jätevesimäärä m ³ /a	7861417
CO ₂ g/m ³	183

Päästövuotuloksia vääristää mittausaikataulun painottuminen alkuvuodelle, joten on mahdollista, että todelliset päästömäärät ovat arvioituja pienemmät. Lisäksi vuonna 2015, prosessissa oli erilaisia häiriöitä, joten tulokset eivät kuvaa Paroisten jätevedenpuhdistamon tavanomaista vuotta.

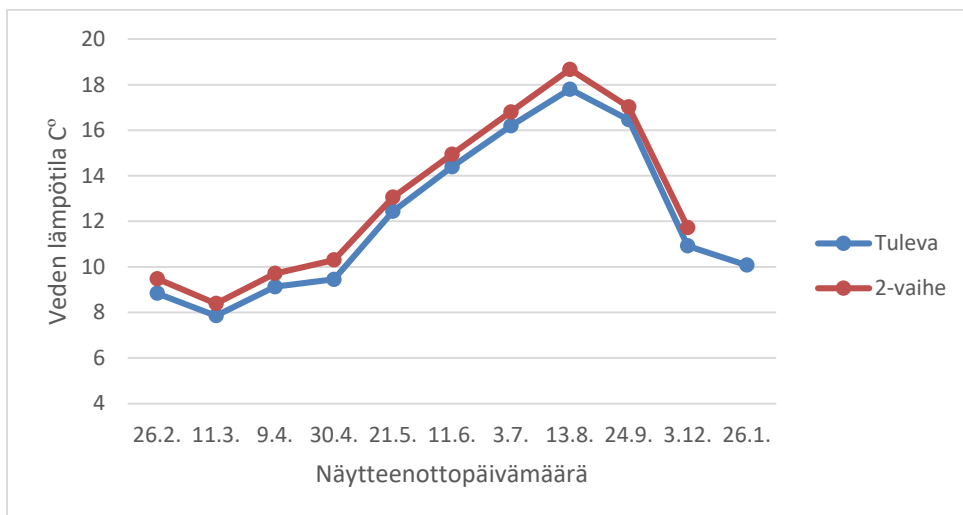
Laskennassa on arvioitu vain mittauspisteiden altaiden päästöt. Jos laskennassa otetaan huomioon myös toisiaan vastaavat altaat eli joiden pinta-ala, olosuhteiden ja käsiteltävän prosessiveden voidaan olettaa olevan samankaltaista, N₂O-päästömäärät nousevat noin 6 % ja CO₂-päästöt n. 2 %. CH₄-päästöihin, muiden altaiden huomiointi ei vaikuttanut merkittävästi. Nämä laskentataulukot on esitetty liitteessä 2.

7.2 Prosessiarvot

Tässä luvussa on tarkasteltu prosessimuuttujien arvojen vaihtelua yleisesti sekä sulamisvesien ja vuodenajan vaikutusta.

7.2.1 Lämpötila

Laitoksessa käsiteltävän jäteveden lämpötila (Liite 3) vaihteli mittausjaksolla kuvion 5 mukaisesti. Esitetyt lämpötilat ovat viikkokeskiarvoja, jotka edeltävät varsinaisia näytteenottopäivämääriä.



Kuvio 5. Veden lämpötilan viikkokeskiarvot ennen näytteenottoa

Tulevan veden lämpötilamittari oli anaerobisessa sekoitusaltaassa, eli samassa altaassa kuin mittauspiste 2. Myös 2-vaiheessa, näytepisteen 5 kanssa samassa altaassa, oli lämpötilamittari. Kaaviosta nähdään, että vesi lämpeni prosessin aikana n. 0,5 °C. 2-vaiheen lämpötilatiedot puuttuvat 26.1 kokonaan, mutta niiden voidaan olettaa olevan n. 0,5 °C korkeammat tulevaan veteen nähden.

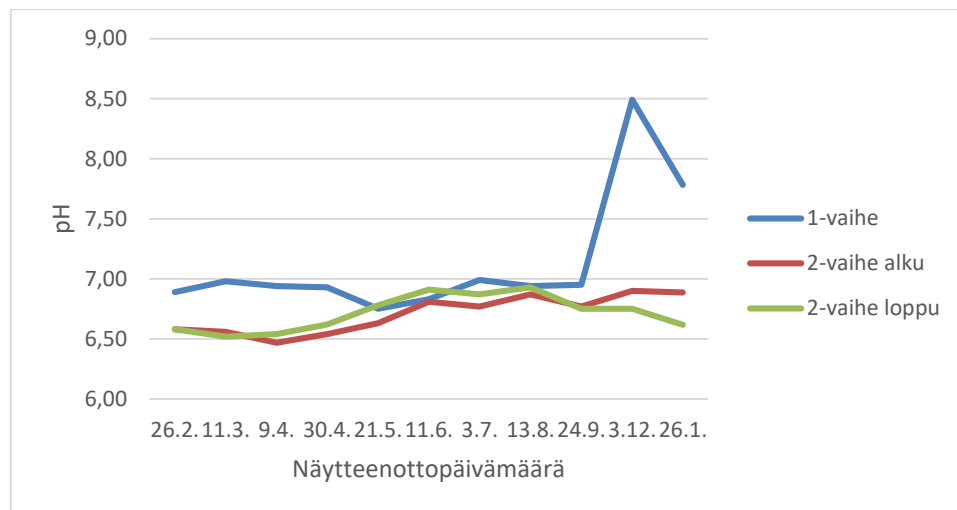
Kylmintä vesi oli maaliskuussa, jolloin puhdistamolle saapui suuria määriä lumien sulamisvesiä. Maaliskuun jälkeen lämpötila nousi tasaisesti saavuttaen huippunsa n. 19 °C elokuussa. Tämän jälkeen veden lämpötila lähti tasaisesti laskemaan. Näinä kuukausina ei tehty N₂O mittauksia, joten veden lämpötilan seuraaminen näinä kuukausina ei ollut mielekäästä.

Kuviosta 5 nähdään, että prosessiveden lämpötila on ollut yli 14 °C kesäsyyskuussa, jolloin myös N₂O-pitoisuudet (ks. kuvio 2, sivu 33) olivat muihin mittaukskertoihin nähden matalammat.

7.2.2 Veden pH

Kuviossa 6 (s. 32) on esitetty prosessiveden pH (liite 4) kolmessa eri mittauspisteessä. 1-vaiheen pH-mittari on ilmastusaltaan lopussa ja kuvaa tulevan veden pH:ta. Kaksi muuta mittaria ovat 2-vaiheen 2-linjan ilmastusaltaan alussa ja lopussa. Kuviossa on tarkasteltu vain 2-linjan pH-arvoja,

koska prosessiveden voidaan olettaa olevan samanlaista molemmissa altaissa. Kuviossa esitetyt arvot ovat pH:n viikkokeskiarvoja, jotka edelsivät näytteenottopäivämääriä.



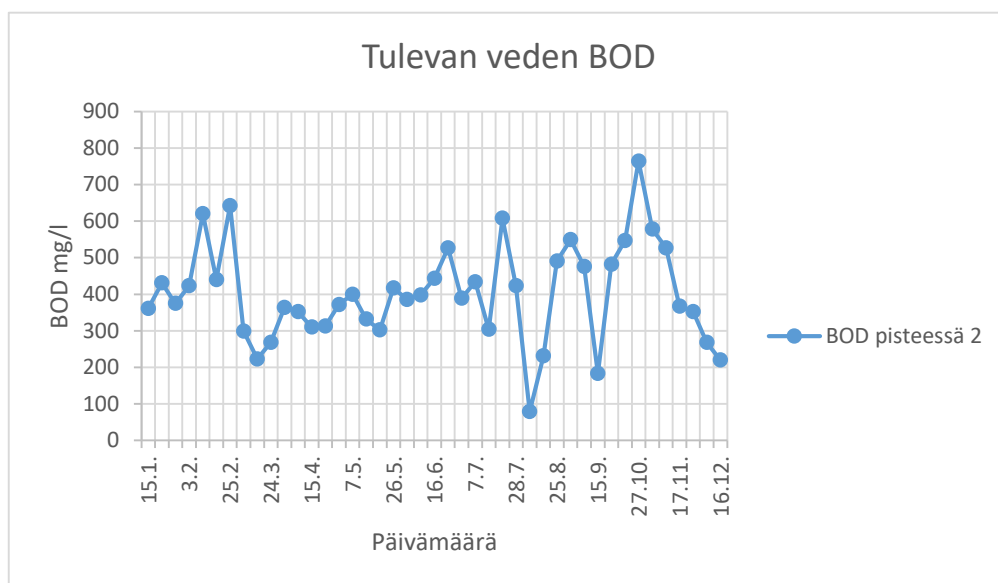
Kuvio 6. Veden pH:n viikkokeskiarvot ennen näytteenottoa

Toukokuuhun asti 1-vaiheen sekoitusaltaan pH on hieman korkeampi verrattuna ilmastusaltaiden pH arvoihin. Ilmastusaltaiden pH-arvot pysyttelevät toisiinsa nähden tasaisina koko vuoden ajan. Ilmastusaltaiden pH nousee tasaisesti toukokuun arvosta 6,5 elokuun arvoon 6,9, jonka jälkeen arvot laskevat jälleen syyskuussa. Sekoitusaltaan pH-arvo on toukokuuhun asti ilmastusaltaiden pH:ta korkeampi, jonka jälkeen kaikkien kolmen altaan pH-arvot ovat keskenään lähes yhtä suuria. Maaliskuun sulamisvedet eivät vaikuttaneet pH-arvoihin.

Kuviosta nähdään, että pH pysyttelee tasaisesti n. 6,5–7 välillä poikkeuksena joului- ja tammikuun mittaukset, jolloin 1-vaiheen pH on ollut 7,9–8,5. Nämä korkeat mittaustulokset johtuvat jatkuvatoimisen mittarin häiriöstä, eivätkä sen vuoksi ole luotettavia.

7.2.3 Veden BOD

Kuviossa 7 (s. 33) on esitetty jätevedenpuhdistamolle tulevan veden BOD arvot (liite 5), jotka vastaavat mittauspisteen 2 BOD-arvoja. BOD-mittauksia on tehty Paroisten puhdistamon omassa laboratorioissa n. kerran viikossa. Analysoitava vesi on kerätty näytteenottimella, joka kerää 200 ml:n yksittäisnäytteitä tasaisin väliajoin vuorokauden ajan.



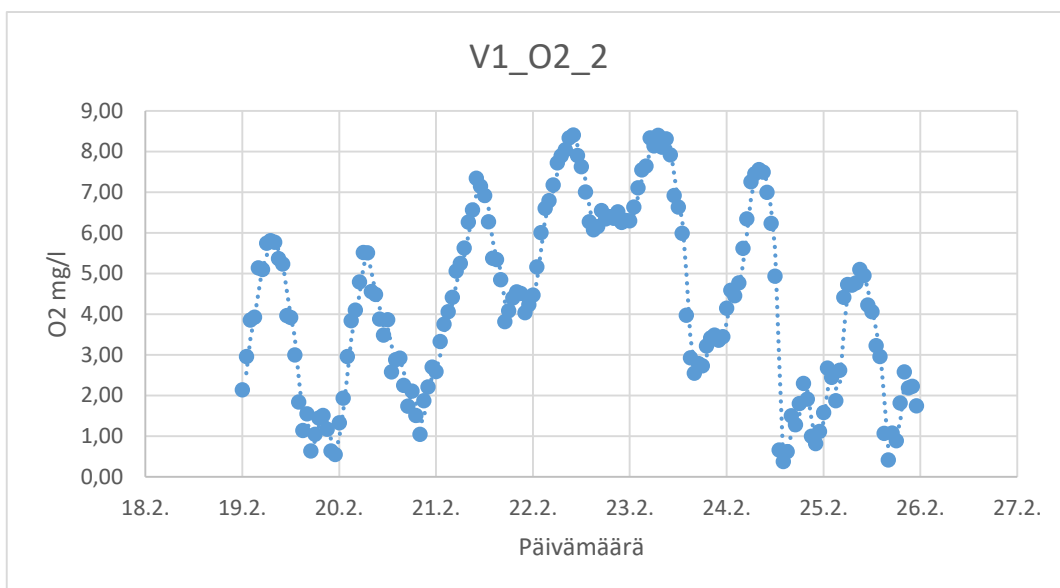
Kuvio 7. Tulevan veden BOD (mg/l)

Kuviosta nähdään, että BOD-arvot ovat vaihtelevia koko vuoden ajan. Tulevan veden BOD:n keskiarvo on n. 400 mg/l. Sulamisvesien vaikutus on havaittavissa, koska BOD-arvot laskevat selvästi maaliskuussa helmikuun arvoihin verrattuna.

Tulevan veden BOD-arvo 5.8 oli 78,9 mg/l, joka on selvästi alle keskiarvon. On mahdollista, että mittaustulos on virheellinen koska analyysin on tehnyt harjoittelija. 15.9 BOD-arvo oli 183 mg/l. Tulos on uskottava, koska näytteenottoa edeltäneen vuorokauden aikana puhdistamolle saapui sadevesiä, jotka kaksinkertaistivat tulevan veden määrän tavanomaiseen vuorokauteen verrattuna.

7.2.4 Veteen liuenneen hapen määrä

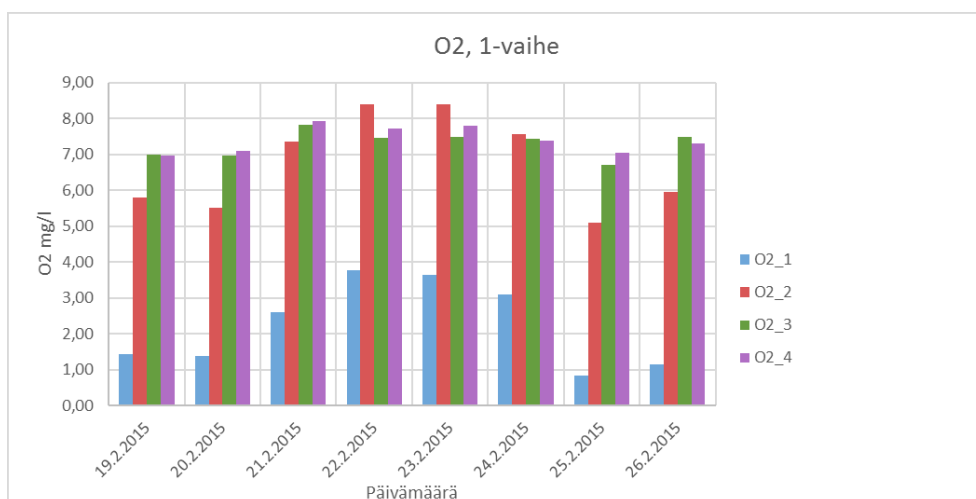
Kuviossa 8 (s. 34) on esitetty 1-vaiheen ilmastusaltaan 2 mittarin arvot 19.2.–25.2.2015 tunnin välein. Prosessiveden happipitoisuus N₂O-mittauksen aikana on esitetty liitteessä 6.



Kuvio 8. Liuenneen hapen määrä (mg/l)

Kuviosta 8 huomataan, että liuenneen hapen määrä vaihtelee merkittävästi vuorokauden ajasta riippuen. Prosessiveteen liuenneen hapen määrä riippuu laitokselle saapuvan jäteveden määrästä ja sen sisältämien hapettuvien yhdisteiden määrästä.

Myös eri happimittareiden arvoissa on eroja. Kuviossa 9 on esitetty 1-vaiheen kaikki neljähappimittaria ajanjaksolta 19.2-25.2.2016.

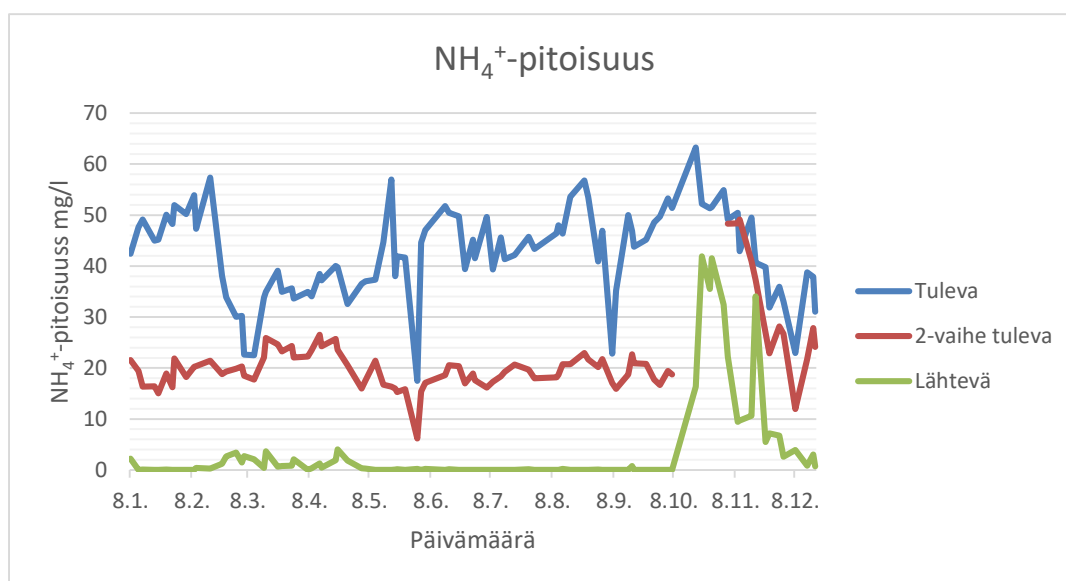


Kuvio 9. Liuenneen hapen määrä (mg/l) 1-vaiheen ilmastusaltaassa

Kuviosta nähdään, että happimittari 1 näyttää merkittävästi pienempiä arvoja, kolmeen muuhun mittariin nähden. Happimittari 1 sijaitsee kohdassa, johon laitokselle tuleva vesi syötetään. Tämä vesi sisältää runsaasti orgaanista ainesta ja muita hapettuvia yhdisteitä, jonka seurauksena altaaseen muodostuu osio, jossa liuenneen hapen määrä on muuhun altaaseen verrattuna pienempi.

7.2.5 Veden NH_4^+ -pitoisuus

Paroisten jätevedenpuhdistamolla on kolme NH_4^+ -mittaria, jotka sijaitsevat 2-vaiheen ilmastusaltaissa ja flotaattorakennuksessa, joka edustaa laitokselta lähtevää puhdistettua vettä (liite 7). Näiden mittareiden kalibroinnissa on kuitenkin ollut ongelmia, joten niistä saatuja arvoja ei voida sen vuoksi pitää luotettavina. Paroisten omassa laboratoriossa on määritetty veden NH_4^+ -pitoisuus 1–2 kertaa viikossa. Jätevesinäytteet on kerätty näytteenottimella, joka ottaa 200 ml:n kertainäytteitä vuorokauden ajan. Alla olevassa kuviossa 10 on esitetty laitokselle tulevan veden, 2-vaiheelle tulevan sekä laitokselta lähtevän veden NH_4^+ -pitoisuudet vuoden 2015 aikana.



Kuvio 10. Laitokselle tulevan, 2-vaiheelle tulevan ja laitokselta lähtevän veden NH_4^+ -pitoisuus vuonna 2015

Kuviosta 10 huomataan maaliskuun sulamisvesien vaikutus NH_4^+ -pitoisuuden selkeänä laskuna. Lähtevän veden NH_4^+ -pitoisuus on vastaavasti hieman noussut. Kesän vaikutus on myös havaittavissa lähtevän veden NH_4^+ -pitoisuuden laskuna alkuvuoteen nähden. Lokakuusta lähtien 1-vaiheen ilmastusaltaan remontin vuoksi, laitokselle tuleva vesi jouduttiin ohjaamaan suoraa 2-vaiheen ilmastukseen. Tästä syystä laitokselta lähtevän veden NH_4^+ -pitoisuus on noussut lokakuun aikana merkittävästi. 2-vaiheelle tulevan veden arvot puuttuvat loka-marraskuun vaihteesta, koska näytteitä ei voitu ottaa 1-vaiheen altaan ollessa tyhjä.

7.3 Regressioanalyysi

Tässä luvussa tarkastellaan, miten edellä mainittujen prosessimuuttujien hetkelliset arvot selittävät N_2O -päästömääriä. Laskennassa on huomioitu kaikki N_2O -mittaukset ajanjaksolta 26.2.2015–26.1.-2016. Saatuja tuloksia on verrattu jatkuvatoimisista mittareista saatuun dataan (liite 8). Monimuuttujaregressio on laskettu SPSS-tilasto-ohjelmalla.

7.3.1 Mittauspiste 1

Mittauspiste 1 on vanhan puolen selkeytysallas. Taulukosta 10 nähdään, että N₂O-päästöille selittävinä tekijöinä ovat vanha puolen happi ja 1-vaiheen happi.

Taulukko 10. Mittauspisteen 1 regressioanalyysi

Model Term	Coefficient ▼	Std.Error	t	Sig.	95% Confidence Interval		Importance
					Lower	Upper	
Intercept	-120,603	115,445	-1,045	,327	-386,819	145,614	
VP_O2_2_transformed	402,669	151,924	2,650	,029	52,332	753,007	0,659
V1_O2_4_transformed	58,145	30,473	1,908	,093	-12,127	128,417	0,341

Taulukossa:

Intercept = Y-akselin arvo, kun $x = 0$

Coefficient = regressioyhtälön kerroin, kun $x = 0$

Std. Error = keskiarvon keskivirhe regressioyhtälön kertoimelle

t = t-arvo

Sig. = merkitsevyystaso

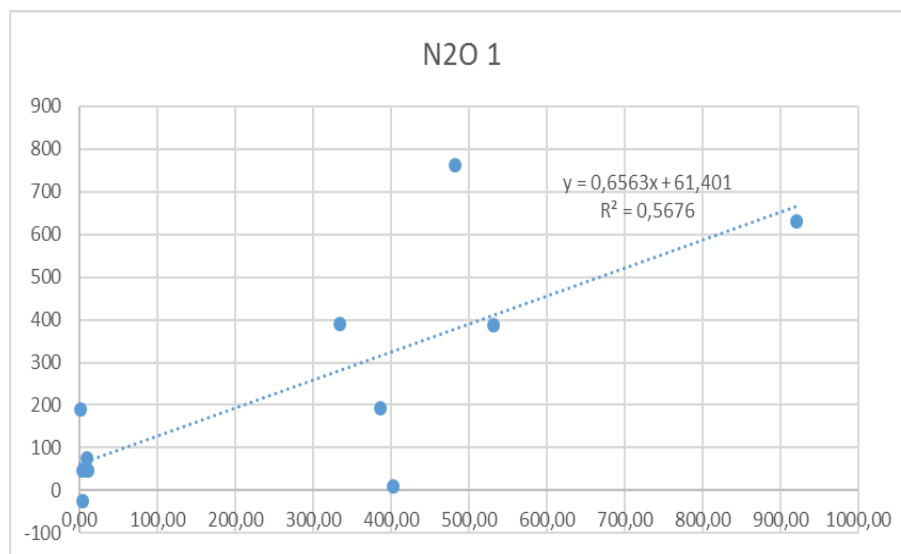
95 % Confidence Interval = 95 % luottamusvälin ala- ja yläarvo

Importance = muuttujan merkitsevyys mallissa

Kuviossa 11 on esitetty mittauspisteen 1 regressiomalli:

$$y = 420,669 * VP_O2_2 + 58,145 * VI_O2_4 - 120,603$$

VP_O2_2 ja VI_O2_4 ovat vanhan puolen 2 happimittarin ja 1-vaiheen 4 mittarin hetkelliset arvot.

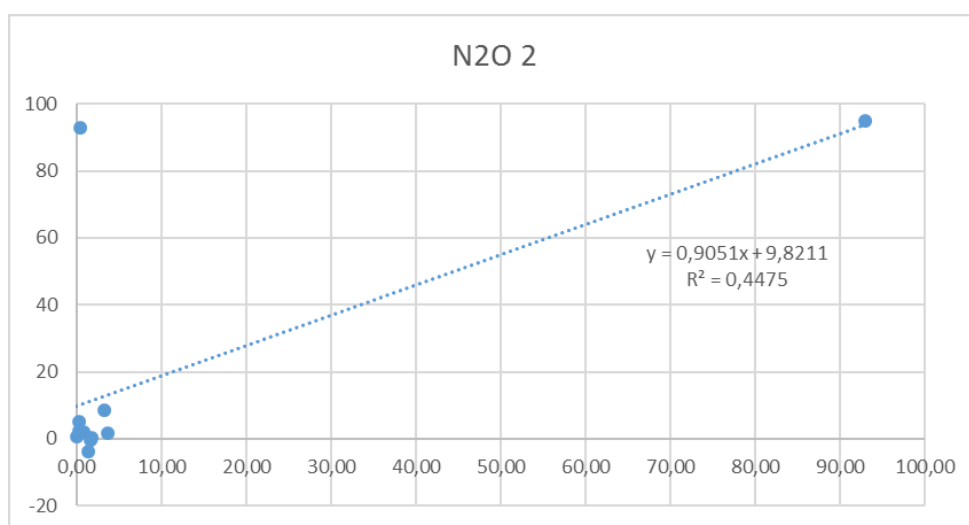


Kuvio 11. Mittauspisteen 1 regressioanalyysi

On todennäköistä, että vanhan puolen happi vaikuttaa suoraan N₂O-päästö-
määriin, mutta veden virtaussuunnan vuoksi 1-vaiheen happipitoisuudet ei-
vät voi vaikuttaa mittauspisteestä 1 syntyviin päästöihin. Toisaalta jos van-
halle puolelle mädättämöstä tuleva vesi sisältää paljon orgaanista ainesta a
muuta hapettuvia yhdisteitä, jolloin on mahdollista, että se kuluttaa happea
myös 1-vaiheelta. Tämän vuoksi näiden kahden altaan liuenneen hapen
määränmuutokset ovat samankaltaisia.

7.3.2 Mittauspiste 2

Mittauspiste 2 on anaerobinen sekoitusallas, johon laitokselle tuleva jäte-
vesi johdetaan. Pisteessä syntyville N₂O-päästöille selittävinä tekijöinä ovat
SPSS-ohjelman laskennan perusteella 1- ja 2-vaiheen lämpötila sekä 2-vai-
heen happi. Kuviossa 12 on esitetty pisteen 2 regressiomalli.



Kuvio 12. Mittauspisteen 2 regressioanalyysi

Taulukosta 11 nähdään, että 1- ja 2-vaiheen prosessiveden lämpötilat selit-
tävät N₂O-päästöjä eri tavalla. 2-vaiheen lämpötila on SPSS-ohjelman las-
kennan mukaan suoraan verrannollinen N₂O-päästöihin ja 1-vaiheen läm-
pötila taas kääntäen verrannollinen. Näiden kahden prosessivaiheen lämpö-
tila ero on jatkuvasti hyvin pieni, vain n. 0,5 °C.

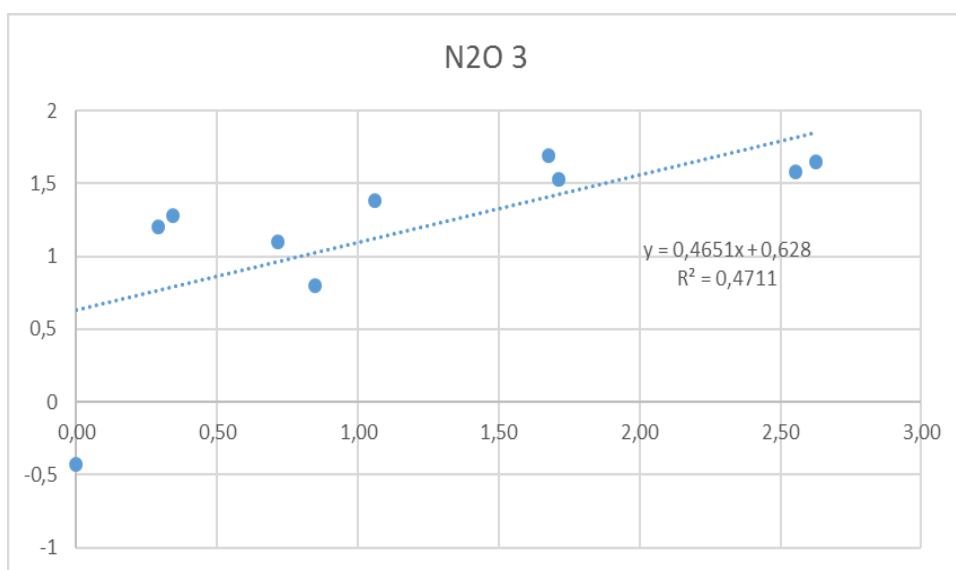
Taulukko 11. Mittauspisteen 2 regressioanalyysi

Model Term	Coefficient ▼	Std.Error	t	Sig.	95% Confidence Interval		Importance
					Lower	Upper	
Intercept	-40,651	10,067	-4,038	,005	-64,454	-16,847	
V2_T_transformed	34,664	2,383	14,545	,000	29,028	40,299	0,534
V1_T_transformed	-34,306	2,559	-13,405	,000	-40,357	-28,255	0,453
V2L2_O2_1_transformed	4,933	2,163	2,281	,057	-0,181	10,048	0,013

SPSS-tilasto-ohjelma tarjoaa selittäväksi tekijäksi myös 2-vaiheen prosessiveden happipitoisuutta. On mahdollista, että 2-vaiheen riittämätön ilmastus aiheuttaa nitriitin kertymisen prosessiin, joka veden kierrättämisen seurauksena päättyy mittauspisteeseen 2 ja selittää sitä kautta N₂O-päästöjä. Toisaalta mikään muu 2-vaiheen happimittareista ei selitä N₂O-päästöjä, eivätkö siten tue teoriaa nitriitin kertymisestä. Lisäksi kuvioista 12 (s. 37) nähdään, että vain yksi mittauspiste tekee aineistosta tilastollisesti merkittävän.

7.3.3 Mittauspiste 3 ja 4

Piste 3 on sekoitusaltaan jälkeinen 1-vaiheen ilmastusallas ja mittauspiste 4 on 2-vaiheen selkeytysallas. Molempien mittauspisteiden N₂O-päästöjä selittävänä tekijänä on 2-vaiheen NH₄⁺-pitoisuus, jotka on esitetty taulukoissa 12 ja 13 (s. 39). Kuviossa 13 on esitetty mittauspisteen 3 ja kuviossa 14 (s. 39) mittauspisteen 4 regressioanalyysit.



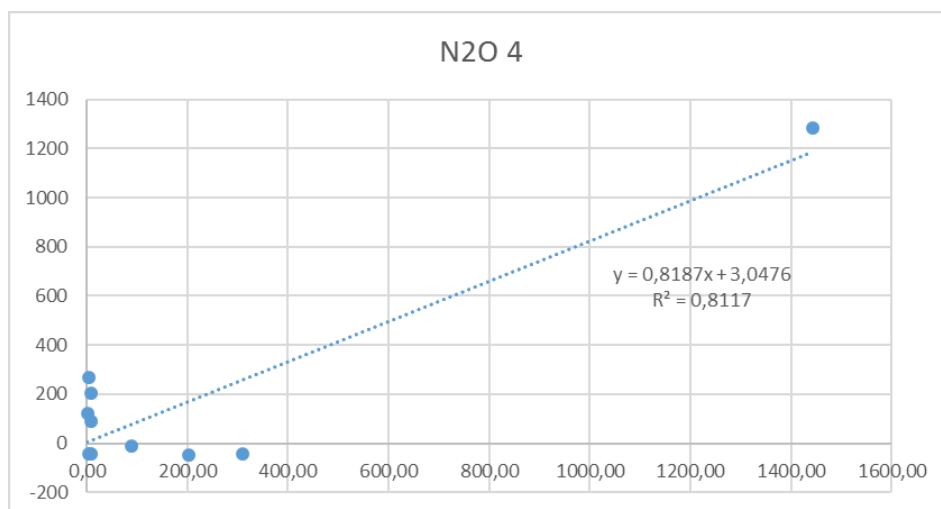
Kuvio 13. Mittauspisteen 3 regressioanalyysi

Mittauspistettä 3 edeltää anaerobinen sekoitusallas, johon syötetään laitokselle tuleva jätevesi, sekä nitraattipitoista vettä 2-vaiheen selkeytysaltaista. Korkea NH₄⁺-pitoisuus prosessissa saattaa johtua tavallista korkeammasta typpikuormasta tai riittämättömästä nitrifioinnista. Molemmissa tapauksissa on mahdollista, että prosessiin kertyy nitriittiä, joka taas vaikuttaa epäsuorasti N₂O-päästöihin.

Taulukko 12. Mittauspisteen 3 regressioanalyysi

Model Term	Coefficient ▼	Std.Error	t	Sig.	95% Confidence Interval		Importance
					Lower	Upper	
Intercept	1,769	0,292	6,047	,000	1,107	2,430	
V2L1_NH4_transformed	-0,359	0,129	-2,772	,022	-0,652	-0,066	1,000

Tässä tapauksessa NH_4^+ -pitoisuuden regressioyhtälön arvo on negatiivinen, joten voidaan todeta, ettei 2-vaiheen NH_4^+ -pitoisuus todellisuudessa vaikuta syntyviin N_2O -päästöihin.



Kuvio 14. Mittauspisteen 4 regressioanalyysi

2-vaiheen ilmastusallas edeltää prosessissa mittauspistettä 4, joka kuvaa 2-vaiheen selkeytysallasta. Tässä tapauksessa on teoriassa mahdollista, että NH_4^+ -pitoisuus ilmastusaltaassa vaikuttaa päästömääriin regressioyhtälön kertoimen ollessa positiivinen.

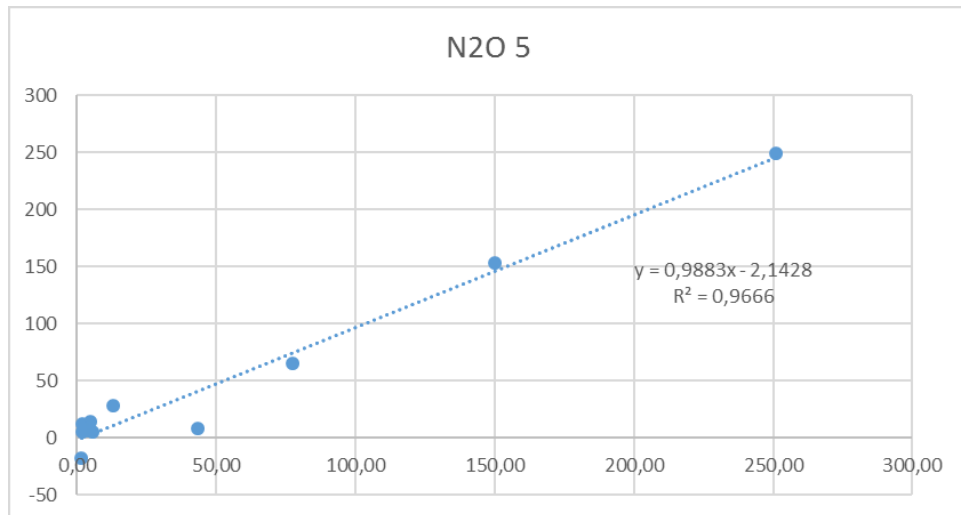
Taulukko 13. Mittauspisteen 4 regressioanalyysi

Model Term	Coefficient ▼	Std.Error	t	Sig.	95% Confidence Interval		Importance
					Lower	Upper	
Intercept	-45,594	70,444	-0,647	,534	-204,951	113,762	
V2L2_NH4_transformed	120,851	19,533	6,187	,000	76,664	165,039	1,000

Toisaalta kuviosta 14 nähdään, että vain yksi mittauspiste tekee aineistosta tilastollisesti merkittävän. Lisäksi puhdistamon NH_4^+ -mittareiden maksimiarvoksi oli asetettu 20 mg/l, jolloin todelliset arvot saattoivat olla mitattuja suuremmat ja tällöin ne eivät välttämättä enää laskennallisesti selittäisi N_2O -päästöjä.

7.3.4 Mittauspiste 5

Mittauspiste 5 on 2-vaiheen ilmastuksen 2-linja ja sen päästömääriä selittävät 2-vaiheen lämpötila, happi ja NH_4^+ -pitoisuus (ks. taulukko 14, s. 40). Mittauspisteen 5 regressiomalli on esitetty kuviossa 15 (s. 40).



Kuvio 15. Mittauspisteen 5 regressioanalyysi

Liuenneen hapen määrä on teoriassa mahdollinen selittäviä tekijä N_2O -päästöille. Toisaalta happimittari 4, poikkeaa regressioanalyysissä kahdesta muusta happimittarista, koska se selittää N_2O -päästöjä kääntäen verrannollisesti. Erot happimittareiden välillä johtuvat todennäköisesti altaan eri osien orgaanisesta kuormasta. On mahdollista, että ilmastusaltaaseen syntyy hapettomia lohkoja, jolloin happimittarin antamat lukemat eivät kuvaa koko altaan liuenneen hapen määrää. On myös mahdollista, että aikaisemmissa prosessivaiheissa syntyneet N_2O -päästöt vapautuvat vasta ilmastusaltaassa. Lisäksi hapen pitoisuus altaassa vaihtelee vuorokauden ajasta riippuen (ks. luku 7.2.4.)

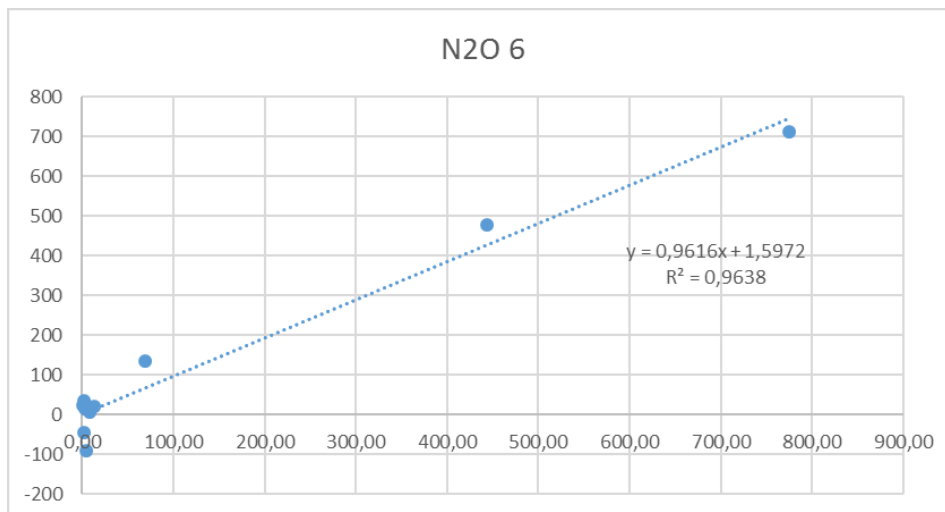
Taulukko 14. Mittauspisteen 5 regressioanalyysi

Model Term	Coefficient ▼	Std.Error	t	Sig.	95% Confidence Interval		Importance
					Lower	Upper	
Intercept	-109,349	27,656	-3,954	,011	-180,440	-38,258	
V2_T_transformed	-25,162	1,728	-14,562	,000	-29,604	-20,721	0,448
V2L2_O2_2_transformed	79,707	7,586	10,508	,000	60,208	99,207	0,233
V2L2_O2_3_transformed	122,978	13,658	9,004	,000	87,870	158,086	0,171
V2L2_O2_4_transformed	-94,857	13,460	-7,047	,001	-129,456	-60,258	0,105
V2L2_NH4_transformed	-12,438	2,776	-4,481	,007	-19,574	-5,303	0,042

Altaan prosessiveden lämpötila taas on happeen verrattuna vakaampi ja muutokset prosessissa ovat hitaita.

7.3.5 Mittauspiste 6

Mittauspiste 6 on 2-vaiheen ilmastuksen 1-linja ja sen päästömääriä selittävät taulukon 15 mukaisesti 2-vaiheen 2-linjan happi, 1-vaiheen ilmamäärä, 2-vaiheen 1-linjan ilmanvirtaus ja vanhan puolen happi. Mittauspisteen 6 regressioanalyysi on esitetty kuviossa 16.



Kuvio 16. Mittauspisteen 6 regressioanalyysi

Ilmanvirtaus ja ilmamäärä tarkoittavat molemmat veteen pumpatun ilman määrää, eli toisin sanoen ilmastuksen tehoa. 2-vaiheen ilmastuksen teho, on kirjallisuuslähteiden perusteella mahdollinen selittävä tekijä N₂O-päästöille.

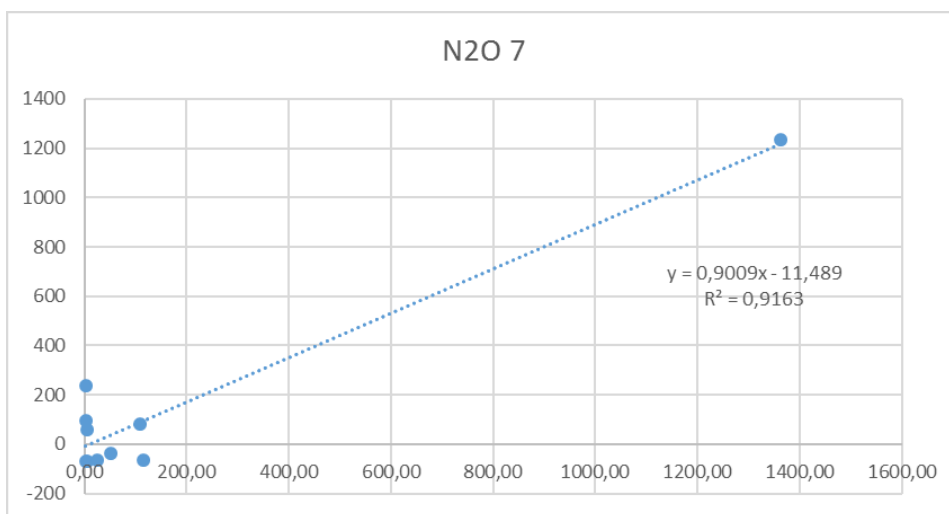
Taulukko 15. Mittauspisteen 6 regressioanalyysi

Model Term	Coefficient ▼	Std.Error	t	Sig.	95% Confidence Interval		Importance
					Lower	Upper	
Intercept	58,519	304,832	0,192	,854	-687,377	804,416	
V2L2_O2_2_transformed	327,555	44,293	7,395	,000	219,174	435,936	0,352
V1_ilmamäärä_transformed	-0,262	0,037	-7,116	,000	-0,352	-0,172	0,326
V2L1_Ilmanvirtaus_transformed	-0,673	0,131	-5,132	,002	-0,994	-0,352	0,169
VP_O2_2_transformed	449,124	92,187	4,872	,003	223,552	674,697	0,153

1-vaiheen ilmastus voi vaikuttaa epäsuorasti. Riittämätön ilmastus 1-vaiheessa voi vaikeuttaa typenpoistoprosessin kulkua myöhemmissä vaiheissa tai 1-vaiheessa syntyneet N₂O-päästöt saattavat vapautua myöhemmissä prosessivaiheissa. Muut tilasto-ohjelman ehdottamat muuttujat eivät todennäköisesti todellisuudessa vaikuta päästömääriin.

7.3.6 Mittauspiste 7

Mittauspiste 7 on flotaatioallas ja sen päästömääriä selittää taulukon 16 mukaisesti 2-vaiheen 2-linjan NH_4^+ -pitoisuus. Mittauspisteen 7 regressioanalyysi on esitetty kuviossa 17.



Kuvio 17. Mittauspisteen 7 regressioanalyysi

Prosessiveden NH_4^+ -pitoisuutta ei voida pitää luotettavana selittäjänä, kuten luvussa 7.3.3 mainittiin. Lisäksi kuvioista nähdään, että vain yksi piste tekee aineistosta tilastollisesti merkittävän.

Taulukko 16. Mittauspisteen 7 regressioanalyysi

Model Term	Coefficient ▼	Std.Error	t	Sig.	95% Confidence Interval		Importance
					Lower	Upper	
Intercept	-70,711	50,375	-1,404	,194	-184,667	43,244	
V2L2_NH4_transformed	118,832	13,968	8,507	,000	87,234	150,431	1,000

7.4 Prosessihäiriöt

Keväällä 2015 laitokselle muodostui paisuntalietettä. Paisuntaliete muodostui jätevedenpuhdistamon selkeytysaltaissa niissä alkaneen hallitsemattoman typenpoiston seurauksena. Eli typenpoisto alkoi siis tapahtua väärässä paikassa.

Syksyllä 2015 laitoksen 1-vaiheen ilmastusaltaan pohjassa oleviin ilmastimiin uusittiin kalvot. Tämän vuoksi laitokselle tuleva jätevesi johdettiin esiselkeytyksen kautta suoraan 2-vaiheelle nitrifikaatio-osaan. Työ kesti lähes kolme viikkoa, jolloin 1-vaiheen bakteerikanta kuoli. Prosessin palauttaminen normaalitilaan kesti useita kuukausia. Syksyllä lieteikä ja -pitoisuudet laitoksella kasvoivat korkeiksi. Lietettä ei saatu poistettua prosessista lingolla kuivaamalla riittävästi, jonka seurauksena liete alkoi kiertää prosessissa. Vuosi 2015 ei siis kuvannut tavanomaista vuotta laitoksen ja typenpoistoprosessin toiminnan kannalta.

8 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTAA

Arvio Paroisten jätevedenpuhdistamon vuosittaisista N_2O -päästöistä osoittautui merkittäväksi. Lähes kolmasosa puhdistamon kokonaiskasvihuonekaasupäästöistä muunnettuna hiilidioksidiekvivalentiksi syntyi N_2O :sta. CH_4 :n osuus kokonaispäästöistä oli n. 14 % ja CO_2 :n osuus n. 57 %. Hiilidioksidiekvivalentteina laskettuna näistä kolmesta kaasusta päästöjä syntyi yhteensä n. 1 400 tonnia vuodessa, joka vastaa 183 g/m^3 käsiteltyä jätevettä.

Suurimmat pitoisuudet mitattiin lingon rejektivesien esikäsittelyssä vanhan puolen selkeytysaltaissa. Jos lingon rejektivedet käsiteltäisiin vain ilmastamalla ja johdettaisi tämän jälkeen suoraan anaerobiseen sekoitusaltaaseen, on mahdollista, että N_2O -pitoisuudet laskisivat, koska mittapisteessä 2 pitoisuudet olivat vähäisiä koko vuoden ajan. Toisaalta veden uudelleenohjauksen myötä sekoitusaltaan kuormitus nousisi merkittävästi ja on mahdollista, että tällöin denitrifikaatioprosessi ei tapahdu täydellisesti, joka johtaisi nitriitin kertymiseen prosessissa.

Vanhalle puolelle tulevan rejektiveden sisältämien hapettuvien yhdisteiden määrä riippuu siitä, miten lietelinkoa on ajettu. Linkoa ei ole ajettu joka päivä yhtä kauan ja sille syötetyn lietteen ja polymeerin määrä on vaihdellut päiväkohtaisesti. Nämä tekijät vaikuttavat suoraan mittauspisteelle 1 tulevaan kuormitukseen.

Suurimmat N_2O -päästömäärät mitattiin pisteessä 5, joka vastasi 2-vaiheen ilmastusallasta. Vaikka pitoisuustaso mittauspisteessä 1 oli suuri, N_2O :ta vapautui hyvin hitaasti kyseisestä altaasta. Mittauspisteessä 5 taas N_2O vapautui nopeasti ilmastuksen vuoksi. Ilmastusaltaassa tapahtuva nitrifikaatio selittää mittauspisteen N_2O -päästöt. On mahdollista, että ilmastusaltaaseen syntyy hapeton lohko kohtaan, johon aikaisemmasta prosessivaiheesta tuleva vesi syötetään. Aikaisempien tutkimusten mukaan (s. 12) matala liuenneen hapen määrä nitrifikaatiossa johtaa suoraan kohonneisiin N_2O -päästömääriin.

Vuodenajan merkitys päästömääriin oli selvästi havaittavissa. N_2O -päästömäärät olivat moninkertaiset talvikuukausien aikana. Kesäkuukausien aikana N_2O -päästöjä ei syntynyt juuri lainkaan. Myös aikaisemmin suoritettujen tutkimusten mukaan (s. 9–10) N_2O -päästöt riippuvat suoraan prosessiveden lämpötilasta. Tämän ja oman tutkimuksen perusteella voidaan todeta prosessiveden lämpötilan olevan merkittävä prosessitekijä N_2O -päästöjen kannalta, vaikka regressioanalyysin mukaan lämpötila oli selittävänä tekijänä vain pisteissä 2 ja 5. Jos typenpoistoprosessi toimisi talvellakin yhtä hyvin kuin kesällä, puhdistamon kasvihuonekaasupäästöt vähenisivät kolmanneksella.

Sulamisvesien vaikutus näkyi prosessiolosuhteissa tulevan veden BOD-kuorman ja lämpötilan laskuna. Prosessiolosuhteiden muutokset sulamisvesien aikana olivat kuitenkin pieniä, eikä niillä ollut selvää vaikutusta N_2O -päästömääriin.

Selittävinä tekijöinä useassa eri mittapisteessä olivat lämpötila, liuenneen hapen määrä sekä veden NH_4^+ -pitoisuus. Kirjallisuuslähteiden perusteella, nämä muuttujat voivat vaikuttaa N_2O -päästöihin. Toisaalta monet kirjallisuuslähteiden tutkimukset oli tehty laboratorio-olosuhteissa, jolloin muut prosessimuuttujat eivät vaikuta tuloksiin ja selviä syy-seuraus-suhteita on helpompi löytää.

Pisteissä 2, 4 ja 7 yksi mittaustulos tekee aineistosta tilastollisesti merkittävän. Lisäksi kaasumittauksia tehtiin vain vähäinen määrä ja suuremmalla otannalla tulokset olisivat tilastollisesti merkittävämpiä. Tulosten tulkintaa vaikeutti myös prosessimuuttujien suuri määrä ja niiden hetkellinen vaihtelu.

Näytteenotot tehtiin aamulla kello 10.00 alkaen, joten saadut tulokset kuvaavat vain tuohon aikaan syntyneitä päästömääriä. Jatkuvatoimisten mittauksien avulla olisi voitu arvioida öisin syntyneet päästömäärät. Öisin laitoksen kuormitus on pienempi, koska jätevettä saapuu laitokselle vähäisempi määrä. Tämän myötä myös tutkittujen prosessimuuttujien, kuten hapen ja BOD:n arvot, ovat öisin erilaiset näytteenottohetkeen nähden.

Luotettavampia tuloksia olisi voitu saada, jos puhdistamolta olisi suoritettu enemmän pistemittauksia ja lisäksi myös jatkuvatoimisia mittauksia N_2O :n osalta. Lisäksi on mahdollista, että syntyvä N_2O vapautuu vasta seuraavissa prosessivaiheissa. Edellisten prosessivaiheiden N_2O -mittauksia edeltäneet olosuhteet ovat myös voineet vaikuttaa viiveellä muissa vaiheissa vapautuneisiin N_2O -päästöihin. Tämä vaikeuttaa tulosten tulkintaa, koska ei voida olla varmoja minkä prosessivaiheen olosuhteet vaikuttavat syntyneisiin päästöihin.

Prosessin BOD:n määrää on mitattu puhdistamon eri pisteistä noin viikon välein. Vapautuneen N_2O :n määrä oli kuitenkin hyvin hetkittäin vaihtelevaa. Luotettavampiin tuloksiin olisi voitu päästä, jos BOD:n määrä olisi mitattu samasta pisteestä N_2O :n näytteenottohetkellä.

Puhdistamolla käytetään CaCO_3 pH:n säätöön, joten on mahdollista, että tulevien sulamisvesien matalan pH:n vaikutukset jäivät sen vuoksi vähäisiksi, eikä niitä havaittu jatkuvatoimisilla mittareilla.

Puhdistamon jatkuvatoimiset mittarit edustavat vain altaan tiettyä osaa, jonka vuoksi N_2O :n mittauspisteen todelliset arvot saattavat poiketa mittareiden arvoista. Lisäksi NH_4^+ -mittareiden maksimiarvoksi oli säädetty 20 mg/l ja hetkittäin tämä arvo saattoi todellisuudessa ylittyä.

Puhdistamolla tapahtuneet häiriötilanteet, kuten paisuntaliete, syksyn käyttökato ja bakteerikannan kuolema vääristävät vuositasolla arvioitua N_2O määrää, koska silloin mitatut arvot eivät kuvaa puhdistamon normaaliolosuhteita. Lisäksi N_2O mittauksia suoritettiin useammin kevään aikana, joka myös osaltaan vääristää arvioitua vuosittaisia päästömääriä. Puhdistusprosessin häiriöt vaikuttivat todennäköisesti myös siihen, ettei yksiselitteisiä syy-seuraus-suhteita regressioanalyysin avulla löydetty.

LÄHTEET

- Adouani, N., Limousy, L., Lendormi, T. & Sire, O. (2015). N₂O and NO emissions during wastewater denitrification step: Influence of temperature on the biological process. *Comptes Rendus - Chimie*.18 (1). Viitattu 13.7.2016. Saatavissa Elsevier SD College Edition Physical Sciences tietokannassa: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.hamk.fi/science/article/pii/S1631074814002872>
- Eggleston, S., Buendia, L., Miwa, K., Ngara, T. & Tanabe, K. (2006). *2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Vol.5 Waste*. Japan: IGES.
- Goreau, T.J., Kaplan, W.A., Wofsy, S.C., McElroy, M.B., Valois, F.W. & Watson, S.W. (1980). Production of nitrite and nitrogen oxide (N₂O) by nitrifying bacteria at reduced concentrations of oxygen. *Applied and Environmental Microbiology* 40 (3), 526–532. Viitattu 15.7.2016. Saatavissa PMC tietokannassa: www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC291617/pdf/aem00239-0106.pdf
- Hammer, M. & Hammer, M. Jr. (2001). *Water and wastewater technology. Fourth edition. Prentice Hall*.
- Henze, M., Harremoës, P., la Cour Jansen, J. & Arvin, E. (1997). *Wastewater Treatment. Biological and Chemical Processes. Second edition*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Holopainen, M. & Pulkkinen, P. (2008). *Tilastolliset menetelmät*. Helsinki: WSOY.
- Itokawa, H., Hanaki, K. & Matsuo, T. (2001). Nitrous oxide production in high-loading biological nitrogen removal process under low COD/N ratio condition. *Water Research* 35 (3), 657–664. Viitattu 14.7.2016. Saatavissa Elsevier SD College Edition Physical Sciences tietokannassa: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.hamk.fi/science/article/pii/S0043135400003092>
- Kampschreur, M.J., Temmink, H., Kleerebezem, R., Jetten, M.S.M. & van Loosdrecht, M.C.M. (2009). Nitrous oxide emission during wastewater treatment. *Water research* 43 (17) 4093–4103. Viitattu 13.7.2016. Saatavissa Elsevier SD College Edition Physical Sciences tietokannassa: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.hamk.fi/science/article/pii/S0043135409001420>
- Karttunen, E. (1999). *Vesihuoltotekniikan perusteet*. Helsinki: Hakapaino Oy.
- Kulmala, A. & Esala, M. (2000). *Maatalous ja kasvihuonepäästöt: kirjallisuuskatsaus*. Maatalouden tutkimuskeskuksen julkaisuja Sarja A:76. Vammalan kirjapaino Oy.

Leimu, M. 21.7.2016. OPPARI!! KIIRE :). Vastaanottaja Kati Alén. Sähköpostiviesti. Viitattu 2.8.2016.

Metcalf, & Eddy, Inc. (1991). *Wastewater engineering Treatment, Disposal, and Reuse*. New York: McGraw-Hill Inc.

Otte, S., Grobbsen, N.G., Robertson, L.A., Jetten, M.S.M. & Kuenen, J. G., (1996). Nitrous oxide production by *Alcaligenes faecalis* under transient and dynamic aerobic and anaerobic conditions. *Applied and Environmental Microbiology* 62 (7), 2421–2426. Viitattu 13.7.2016. Saatavissa PMC tietokannassa: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC168025/>

Rantanen, P., Aurola, A., Hakkila, K., Hernesmaa, A., Jørgensen, K., Laukkanen, R., Melasniemi, H., Meriluoto, J., Nikander, S., Pelkonen, M., Renko, E., Valve, M. & Pauli, A. (1999). *Biologisen fosforin- ja typenpoiston tehokkuus, prosessinohjaus ja mikrobiologia*. Helsinki: Suomen ympäristökeskus

Sander, R. (2015). *Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent*. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 4399 – 4981. Viitattu 28.9.2016. Saatavissa ACP:n verkkosivuilta: doi: 10.5194/acp-15-4399-2015

Schalk-Otte, S., Seviour, R.J., Kuenen, J.G. & Jetten, M.S.M., (2000). Nitrous oxide (N₂O) production by *Alcaligenes faecalis* during feast and famine regimes. *Water Research* 34 (7), 2080–2088. Viitattu 13.7.2016. Saatavissa Elsevier SD College Edition Physical Sciences tietokannassa: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.hamk.fi/science/article/pii/S0043135499003747>

Schulthess, R.V., Kuehni, M. & Gujer, W., (1995). Release of nitric and nitrous oxides from denitrifying activated sludge. *Water Research* 29 (1), 215–226. Viitattu 12.7.2016. Saatavissa Elsevier SD College Edition Physical Sciences tietokannassa: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.hamk.fi/science/article/pii/0043135494E0108I>

Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor & H.L. Miller. (2007). *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. United Kingdom: Cambridge University Press. Viitattu 15.7.2016. https://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_ipcc_fourth_assessment_report_wg1_report_the_physical_science_basis.htm

Tallec, G., Garnier, J., Billen, G. & Gossailles, M., (2006). Nitrous oxide emissions from secondary activated sludge in nitrifying conditions of urban wastewater treatment plants: effect of oxygenation level. *Water Research* 40 (15), 2972–2980 Viitattu 15.7.2016. Saatavissa Elsevier SD College Edition Physical Sciences tietokannassa: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.hamk.fi/science/article/pii/S0043135406003010>

Tsuneda, S., Mikami, M., Kimochi, Y. & Hirata, A., (2005). Effect of salinity on nitrous oxide emission in the biological nitrogen removal process for industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 119 (1-3), 93–98. Viitattu 15.7.2016. Saatavissa Elsevier SD College Edition Physical Sciences tietokannassa: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.hamk.fi/science/article/pii/S0304389404005977>

Valtioneuvoston asetus yhdyskuntajätevesistä (888/2006) 12.10.2006.

Valve M. (1997). Typenpoiston teoriaa ja tekniikkaa. P., Forsell *Typen merkitys vesien suojelussa ja typenpoistotekniikat*. Otaniemi: Teknillinen korkeakoulu 1997.

Wellburn, A. (1994). *Air pollution and climate change: The biological impact. Second edition*. Longman Scientific & Technical.

Wu J, Zhang J., Jia W., Xie H., Gu R., Li C. & Gao B. (2009). *Bioresource Technology: Impact of COD/N ratio on nitrous oxide emission from microcosm wetlands and their performance in removing nitrogen from wastewater*. Viitattu 14.7.2016. Saatavissa Elsevier SD College Edition Physical Sciences tietokannassa: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.hamk.fi/science/article/pii/S0960852409001047>

N₂O-PITOISUUS TULOKSET, JOIDEN PERUSTEELLA PÄÄDYTTIIN
VAKITUISIIN SEITSEMÄÄN MITTAUSPISTEeseen

	Keskiarvo		
	CH ₄	CO ₂	N ₂ O
	mg/m ³	g/m ³	mg/m ³
1	3,94209676	54,2028	1025,693
2	6,77312883	46,64536	920,9521
3	1,12207613	80,635	779,5625
4	1,82615274	46,02227	27,51728
5	39,8424228	19,18477	19,6295
6	55,7841672	31,8323	0
7	139,954772	50,35063	8,435733
8	149,041459	27,17082	0,270805
9	159,518165	51,11604	5,553305
10	114,175771	25,72452	1,4633
11	76,5628388	23,77215	1,061022
12	44,3262849	25,44576	1,485754
13	21,4612297	19,64371	0
14	2,09772453	30,68563	8,071466
15	2,75740582	29,30525	89,88791
16	1,36122534	33,56995	6,207068
17	4,06171506	29,62556	11,68848
18	1,27088348	32,6823	5,50626
19	2,3287681	31,8373	11,54277
20	3,10913825	34,16635	5,024011
21	0,9718268	36,36118	4,832292
22	1,67404632	29,44012	51,88247

Keskihajonta		
CH ₄	CO ₂	N ₂ O
0,230869	3,100042	36,07812
0,208437	8,903843	128,1843
0,062784	24,95933	833,9729
0,045111	4,949767	10,98899
8,054178	1,559235	3,03543
2,684469	3,134412	0
23,466	42,1091	9,374086
5,946449	0,987757	0,382976
21,37638	43,26241	6,948704
6,834979	3,263386	2,069419
1,440273	0,517283	0,13932
0,268502	0,986698	1,372347
3,518866	3,358668	0
0,082065	2,810516	0,866789
0,145096	3,981182	11,38464
0,031701	1,307246	0,896405
0,028148	1,855335	3,519297
0,016283	1,294645	0,436314
0,042052	3,72575	2,976616
0,173553	1,856783	0,28448
0,078697	0,877724	0,962311
0,085278	2,587401	4,391718

N₂O-PITOISUUSTULOKSET, JOIDEN PERUSTEELLA PÄÄDYTTIIN
VAKITUISIIN SEITSEMÄÄN MITTAUSPISTEESEEN

	Keskiarvo		
	CH ₄	CO ₂	N ₂ O
	mg/m ³	g/m ³	mg/m ³
1	3,91724805	41,63452	482,2775
2	5,93260171	38,30047	403,6676
3	1,13113646	46,23703	57,31133
4	2,10231392	41,30101	35,74053
5	43,077902	28,46028	0
6	61,9894587	21,6087	0,166023
7	71,0976246	14,38403	3,733072
8	84,0930344	17,12884	0,368998
9	90,6840723	14,66372	2,311993
10	59,0756198	18,16174	0,392448
11	36,8039345	18,19392	0,341063
12	15,8731003	18,38403	10,07859
13	18,1230635	18,36118	0
14	3,65598941	32,3211	256,0033
15	1,74324679	32,35078	8,208253
16	1,93557353	40,83347	13,24187
17	4,29654719	31,89285	15,24266
18	1,7316185	37,34483	43,308
19	3,11892145	35,73678	34,74706
20	4,05398784	33,8451	8,805004
21	0,87952379	31,56313	2,850184
22	1,97037668	29,73962	100,4802
23	2,30704554	30,13764	108,1994

Keskihajonta		
CH ₄	CO ₂	N ₂ O
0,244361	5,167663	59,27228
0,101588	0,795471	9,815317
0,013352	4,810022	55,09738
0,049999	2,355429	37,98187
3,007653	0,560001	0
8,739003	3,80158	0,149143
1,506139	0,688818	4,465577
6,731974	0,906132	0,02084
6,275766	0,056148	0,550178
4,216252	3,694355	0,455039
0,658229	2,497422	13,63159
0,500948	0,797839	0
0,053034	1,729006	13,04789
0,233755	6,723297	1,680979
0,06893	1,844761	1,011197
0,284881	2,294552	4,984586
0,069161	2,999519	10,15256
0,074132	1,079054	28,5511
0,047398	2,166537	2,712292
0,023988	4,464412	0,275089
0,142542	1,003447	10,98291
0,06815	2,043722	0,123591

N₂O-, CH₄- JA CO₂-PÄÄSTÖVUOT

Altaiden pinta-alat	480	500	500	1998	532	532	100
Päivämäärä	F_N2O_1	F_N2O_2	F_N2O_3	F_N2O_4	F_N2O_5	F_N2O_6	F_N2O_7
9.4.	1,86	0,14		4,01	90,49		9,10
30.4.	6,57			0,21		18,32	
21.5.	9,54	0,19	42,72	0,13	65,20	6,96	
11.6.	5,29	0,72	2,36		14,79		
3.7.	0,04	0,60	4,21	0,09	34,72	1,55	
13.8.		13,16		0,10	56,38	55,36	
24.9.							
3.12.	1,11			21,25	1167,21		
keskiarvo	4,07	2,96	16,43	4,30	238,13	20,55	9,10
N2O kg/a	17,10	12,98	71,98	75,23	1109,77	95,75	7,98
CO2 kg/a	5129,33	3893,10	21594,09	22569,19	332931,80	28725,88	2392,75
yhteensä kg/a N2O:ta	1390,787151						
yhteensä kg/a CO2:ta	417236,1453						

Altaiden pinta-alat	480	500	500	1998	532	532	100
Päivämäärä	F_CH4_1	F_CH4_2	F_CH4_3	F_CH4_4	F_CH4_5	F_CH4_6	F_CH4_7
9.4.	0,49	8,96	25,00	0,10	6,86		1,88
30.4.	0,27	27,70	62,25	0,87		7,24	
21.5.	2,76	69,59	217,60	0,06	47,42	7,50	
11.6.	0,53	15,12	32,62	0,09	13,79	2,94	
3.7.	7,01	74,64	488,20	0,04	11,24	3,65	
13.8.	0,51	9881,01	833,22	0,16	44,62	47,74	
24.9.							
3.12.	6,30	71,59	517,92	0,02	39,42		
keskiarvo	2,55	1449,80	310,97	0,19	27,23	13,81	1,88
CH4 kg/a	10,74	6350,13	1362,06	3,35	126,88	64,37	1,64
CO2 kg/a	268,54	158753,19	34051,42	83,65	3171,97	1609,33	41,11
yhteensä kg/a CH4	7919,168872						
yhteensä kg/a CO2:ta	197979,2218						

Altaiden pinta-alat	480	500	500	1998	532	532	100
Päivämäärä	F_CO2_1	F_CO2_2	F_CO2_3	F_CO2_4	F_CO2_5	F_CO2_6	F_CO2_7
9.4.	826,93	489,10	14769,06	584,12	36787,27		2444,46
30.4.	648,39	495,60	21841,95	563,19		25155,94	
21.5.	939,35	761,69	27128,25	460,48	103771,98	21030,33	
11.6.	595,10	628,55	7435,08	500,58	64759,31	13798,05	
3.7.	670,23	713,66	73419,11	405,79	78852,59	8431,19	
13.8.	2097,65	7347,41	47450,78	645,69	156294,01	120872,79	
24.9.							
3.12.	20860,02	644,04	55344,31	450,84	148573,52		
keskiarvo	3805,38	1582,86	35341,22	515,81	98173,11	37857,66	2444,46
CO2 kg/a	16,00	6,93	154,79	9,03	457,52	176,43	2,14
yhteensä kg/a CO2:ta	822844,6562						

PROSESSIVEDEN LÄMPÖTILA N₂O-MITTAUSTEN AIKANA

	1V_T	2V_T
26.2.	8,84	9,48
11.3.	7,86	8,39
9.4.	9,13	9,71
30.4.	9,45	10,30
21.5.	12,44	13,06
11.6.	14,39	14,94
3.7.	16,19	16,80
13.8.	17,80	18,67
24.9.	16,46	17,02
3.12.	10,92	11,73
26.1.	10,04	

PROSESSIVEDEN PH-ARVOT N₂O-MITTAUSTEN AIKANA

	1V_pH_4	2V2L_pH_alku	2V2L_pH_loppu	2V1L_pH_alku	2V1L_pH_loppu
26.2.	6,89	6,58	6,58	6,61	6,71
11.3.	6,98	6,56	6,52	6,56	6,53
9.4.	6,94	6,47	6,54	6,48	6,60
30.4.	6,93	6,54	6,62	6,64	6,77
21.5.	6,75	6,63	6,78	6,77	6,80
11.6.	6,83	6,81	6,91	6,83	6,91
3.7.	6,99	6,77	6,87	6,71	6,77
13.8.	6,94	6,87	6,93	6,86	6,96
24.9.	6,95	6,77	6,75	6,75	6,97
3.12.	8,49	6,90	6,75	6,75	6,67
26.1.	7,89	6,47	6,24	6,24	6,11

VUODEN 2015 BOD-ARVOT

	BOD Tuleva	BOD 2-Vaiheelle tuleva	BOD Flotaatio lähtevä
15.1.	361	67,5	5,6
20.1.	431	47,8	1,4
27.1.	375	57,7	5,1
3.2.	423	56,3	2,5
10.2.	620	98,5	3,6
17.2.	440	61,9	2,4
25.2.	642,5	87,2	4,8
11.3.	299	45	3,2
17.3.	223	64,7	6,5
24.3.	268	38	1,8
31.3.	364	47,8	8
7.4.	352	50,6	6,2
15.4.	310	47,8	4,1
21.4.	313	39,4	2,3
29.4.	372	39,4	3
7.5.	400	45	3,9
13.5.	332	33,8	4,6
21.5.	302	32,4	3,1
26.5.	417	53,5	3,7
2.6.	386	66,1	2,5
9.6.	398	45	2,8
16.6.	443	61,9	2,4
24.6.	527	19,7	3
1.7.	389	47,8	0,8
7.7.	434	29,6	4,05
14.7.	304	46,4	3,4
21.7.	608	75,95	1,6
28.7.	423	70,4	5,3
5.8.	78,9	56,3	
12.8.	231	35,2	
25.8.	491	14,1	2,7
1.9.	549	88,6	5,9
8.9.	476	56,3	5,1
15.9.	183	56,3	2
23.9.	482	38	1,4
6.10.	547	110	5,9
27.10.	764		12,7
3.11.	578		30,2
10.11.	527		39,6
17.11.	367	242	8,7
1.12.	352	234	34,6
8.12.	268	266	5,7
16.12.	220	269	32,2

PROSESSIVEDEN HAPPIPITOISUUS N₂O-MITTAUSTEN AIKANA

	VP_O2_1	VP_O2_2	VP_O2_3	VP_O2_4	1V_O2_1	1V_O2_2
26.2.	0,40	0,78	0,77	0,51	1,15	5,48
11.3.	0,35	0,58	0,87	0,61	2,61	6,89
9.4.	0,29	0,67	0,70	0,48	2,91	6,27
30.4.	0,73	1,45	1,33	0,85	1,95	5,88
21.5.	0,30	0,65	0,68	0,51	1,93	5,00
11.6.	0,52	0,62	0,88	0,72	0,59	3,21
3.7.	0,75	0,00	1,02	1,18	0,63	5,12
13.8.	0,21	0,21	0,23	0,25	0,04	0,12
24.9.	0,05	0,11	0,11	0,27	0,08	2,17
3.12.	0,05	0,08	0,09	0,18	0,13	0,06
26.1.	0,04	0,13	0,15	0,20	0,02	0,02

	1V_O2_3	1V_O2_4	2V2L_O2_1	2V2L_O2_2	2V2L_O2_3	2V2L_O2_4
26.2.	6,71	7,25	3,59	2,16	3,40	2,46
11.3.	7,13	6,32	3,56	3,30	1,07	0,00
9.4.	5,65	3,93	3,93	4,42	4,33	2,97
30.4.	5,93	4,70	3,34	2,02	2,01	0,26
21.5.	5,03	4,02	2,89	3,58	4,32	3,30
11.6.	2,94	0,92	2,54	3,61	4,30	3,44
3.7.	4,78	2,87	2,84	4,13	4,29	3,15
13.8.	0,06	0,14	1,84	3,32	4,12	1,87
24.9.	3,13	4,55	3,25	3,72	4,27	2,51
3.12.	0,15	2,28	2,10	4,35	3,16	0,43
26.1.	0,21	2,42	5,25	3,78	1,49	0,18

	2V1L_O2_1	2V1L_O2_2	2V1L_O2_3	2V1L_O2_4
26.2.	4,26	2,89	3,16	6,94
11.3.	4,54	3,09	1,91	3,08
9.4.	4,20	2,99	3,11	3,34
30.4.	4,42	4,67	2,78	3,00
21.5.	3,93	6,32	4,05	3,02
11.6.	4,29	7,42	4,49	3,10
3.7.	3,83	6,06	3,76	3,02
13.8.	4,11	4,40	4,49	6,96
24.9.	3,63	5,44	6,15	8,08
3.12.	4,22	1,25	0,79	1,95
26.1.	4,97	0,32	0,68	4,10

PROSESSIVEDEN NH_4^+ -ARVOT N_2O -MITTAUSTEN AIKANA

	2V2L_NH4	2V1L_NH4	Flot_NH4
26.2.	0,29	1,08	3,17
11.3.	2,96	1,23	6,45
9.4.	0,04	0,68	0,06
30.4.	0,04	0,52	4,55
21.5.	0,03	1,58	0,87
11.6.	0,02	0,34	0,22
3.7.	1,11	0,22	0,31
13.8.	2,59	1,86	2,21
24.9.	1,39	2,71	0,66
3.12.	10,98	6,12	1,37
26.1.		1,36	4,52

REGRESSIOMALLIN ARVOT (mg/m³)

N2O_1	N2O_2	N2O_3	N2O_4	N2O_5	N2O_6	N2O_7
629,07	2,41	1,38	-10,55	5,45	-90,67	-36,25
9,20	92,89	1,28	202,91	8,00	5,26	79,82
389,76	2,11	1,52	-40,76	248,90	711,75	-65,96
762,65	8,67	1,58	-40,76	14,52	134,45	-65,96
386,57	-0,45	1,20	-41,97	65,25	-45,40	-67,15
193,71	-3,90	1,65	-43,18	4,72	22,89	-68,33
46,27	0,30	1,69	88,55	12,09	35,59	61,19
-24,12	4,96	1,10	267,41	-17,42	13,58	237,06
190,23	0,69	0,80	122,39	28,64	20,29	94,47
45,62	1,70	-0,43	1281,35	153,48	478,72	1234,06
74,79	-11,16	1,28	-45,59	105,48	-26,52	-70,71

KORRELAATIOT

		Tulovirtaam a	VP_O2_1	VP_O2_2	VP_O2_3	VP_O2_4	V1_T	V1_O2_1	V1_O2_2	V1_O2_3	V1_O2_4	V1_pH_4	V1_SS
Tulovirtaam a	Pearson Correlation	1	,039	,558	,238	-,081	-,929	,663	,320	,339	,619	,228	,629
	Sig. (2- tailed)		,914	,094	,507	,825	,000	,037	,367	,338	,056	,527	,051
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
VP_O2_1	Pearson Correlation	-,039	1	,456	,932	-,951	-,125	,421	,627	,555	,108	-,474	,182
	Sig. (2- tailed)		,914	,185	,000	,000	,732	,226	,052	,096	,766	,167	,614
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
VP_O2_2	Pearson Correlation	,558	,456	1	,664	,293	-,641	,718	,584	,564	,372	-,427	,309
	Sig. (2- tailed)		,094	,185	,036	,412	,046	,019	,076	,090	,290	,218	,384
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
VP_O2_3	Pearson Correlation	,238	,932	,664	1	,896	-,409	,704	,818	,753	,336	-,534	,336
	Sig. (2- tailed)		,507	,000	,036	,000	,241	,023	,004	,012	,342	,112	,343
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
VP_O2_4	Pearson Correlation	-,081	,951	,293	,896	1	-,081	,429	,707	,644	,216	-,459	,247
	Sig. (2- tailed)		,825	,000	,412	,000	,824	,216	,022	,044	,549	,182	,491
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
V1_T	Pearson Correlation	-,929	-,125	-,641	-,409	-,081	1	-,765	-,508	-,517	-,689	-,107	-,643
	Sig. (2- tailed)		,000	,732	,046	,241	,824	,010	,134	,126	,028	,768	,045
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
V1_O2_1	Pearson Correlation	,663	,421	,718	,704	,429	-,765	1	,824	,779	,602	-,395	,414
	Sig. (2- tailed)		,037	,226	,019	,023	,216	,010	,003	,008	,065	,258	,234
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
V1_O2_2	Pearson Correlation	,320	,627	,584	,818	,707	-,508	,824	1	,988	,697	-,633	,289
	Sig. (2- tailed)		,367	,052	,076	,004	,022	,134	,003	,000	,025	,050	,417
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
V1_O2_3	Pearson Correlation	,339	,555	,564	,753	,644	-,517	,779	,988	1	,776	-,610	,283
	Sig. (2- tailed)		,338	,096	,090	,012	,044	,126	,008	,000	,008	,061	,428
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
V1_O2_4	Pearson Correlation	,619	,108	,372	,336	,216	-,689	,602	,697	,776	1	-,111	,419
	Sig. (2- tailed)		,056	,766	,290	,342	,549	,028	,065	,025	,008	,760	,228
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
V1_pH_4	Pearson Correlation	,228	-,474	-,427	-,534	-,459	-,107	-,395	-,633	-,610	-,111	1	,444
	Sig. (2- tailed)		,527	,167	,218	,112	,182	,768	,258	,050	,061	,760	,199
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
V1_SS	Pearson Correlation	,629	,182	,309	,336	,247	-,643	,414	,289	,283	,419	,444	1
	Sig. (2- tailed)		,051	,614	,384	,343	,491	,045	,234	,417	,428	,228	,199
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
V1_ilmama ara	Pearson Correlation	,115	,692	,435	,820	,803	-,308	,662	,894	,862	,489	-,537	,383
	Sig. (2- tailed)		,752	,027	,209	,004	,005	,386	,037	,000	,001	,152	,110
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
V2L2_O2_1	Pearson Correlation	,466	,270	,517	,513	,359	-,635	,752	,871	,907	,855	-,439	,292
	Sig. (2- tailed)		,174	,450	,126	,129	,308	,048	,012	,001	,000	,002	,204
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
V2L2_O2_2	Pearson Correlation	-,340	-,420	-,705	-,457	-,222	,363	-,232	-,309	-,350	-,329	,352	,023
	Sig. (2- tailed)		,337	,227	,023	,184	,538	,303	,518	,386	,321	,353	,318
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
V2L2_O2_3	Pearson Correlation	-,808	-,173	-,398	-,334	-,151	,673	-,448	-,276	-,289	-,438	-,105	-,547
	Sig. (2- tailed)		,005	,633	,255	,345	,676	,033	,194	,441	,418	,206	,772
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
V2L2_O2_4	Pearson Correlation	-,756	,047	-,223	-,043	,100	,541	-,181	,095	,078	-,239	-,448	-,545
	Sig. (2- tailed)		,011	,898	,536	,906	,783	,106	,617	,794	,830	,506	,194
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
V2L2_SS	Pearson Correlation	-,214	-,153	-,306	-,286	-,228	,302	-,558	-,586	-,594	-,566	,332	-,033
	Sig. (2- tailed)		,552	,674	,389	,423	,526	,396	,094	,075	,070	,088	,349
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

KORRELAATIOT

Tulovirtaama	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,115 ,752 10	,466 ,174 10	-,340 ,337 10	-,808** ,005 10	-,756** ,011 10	-,214 ,552 10	,139 ,702 10	-,923** ,000 10	-,624 ,054 10	-,850** ,002 10	,173 ,632 10
VP_O2_1	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,692** ,027 10	,270 ,450 10	-,420 ,227 10	-,173 ,633 10	,047 ,898 10	-,153 ,674 10	-,571 ,085 10	-,123 ,734 10	-,353 ,317 10	-,004 ,992 10	-,712** ,021 10
VP_O2_2	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,435 ,209 10	,517 ,126 10	-,705** ,023 10	-,398 ,255 10	-,223 ,536 10	-,306 ,389 10	-,649** ,042 10	-,634** ,049 10	-,743** ,014 10	-,537 ,109 10	-,210 ,560 10
VP_O2_3	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,820** ,004 10	,513 ,129 10	-,457 ,184 10	-,334 ,345 10	-,043 ,906 10	-,286 ,423 10	-,659** ,038 10	-,412 ,236 10	-,625 ,053 10	-,291 ,414 10	-,724** ,018 10
VP_O2_4	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,803** ,005 10	,359 ,308 10	-,222 ,538 10	-,151 ,676 10	,100 ,783 10	-,228 ,526 10	-,525 ,119 10	-,088 ,809 10	-,342 ,334 10	-,012 ,975 10	-,855** ,002 10
V1_T	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-,308 ,386 10	-,635** ,048 10	,363 ,303 10	,673** ,033 10	,541 ,106 10	,302 ,396 10	,080 ,827 10	,999** ,000 10	,753** ,012 10	,912** ,000 10	-,020 ,957 10
V1_O2_1	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,662** ,037 10	,752** ,012 10	-,232 ,518 10	-,448 ,194 10	-,181 ,617 10	-,558 ,094 10	-,520 ,123 10	-,774** ,009 10	-,928** ,000 10	-,733** ,016 10	-,361 ,306 10
V1_O2_2	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,894** ,000 10	,871** ,001 10	-,309 ,386 10	-,276 ,441 10	,095 ,794 10	-,586 ,075 10	-,713** ,021 10	-,525 ,119 10	-,837** ,003 10	-,563 ,090 10	-,748** ,013 10
V1_O2_3	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,862** ,001 10	,907** ,000 10	-,350 ,321 10	-,289 ,418 10	,078 ,830 10	-,594 ,070 10	-,681** ,030 10	-,535 ,111 10	-,829** ,003 10	-,603 ,065 10	-,726** ,017 10
V1_O2_4	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,489 ,152 10	,855** ,002 10	-,329 ,353 10	-,438 ,206 10	-,239 ,506 10	-,566 ,088 10	-,215 ,550 10	-,697** ,025 10	-,720** ,019 10	-,815** ,004 10	-,313 ,378 10
V1_pH_4	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-,537 ,110 10	-,439 ,204 10	,352 ,318 10	-,105 ,772 10	-,448 ,194 10	,332 ,349 10	,816** ,004 10	-,092 ,801 10	,474 ,166 10	,021 ,953 10	,537 ,109 10
V1_SS	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,383 ,275 10	,292 ,414 10	,023 ,949 10	-,547 ,101 10	-,545 ,103 10	-,033 ,928 10	,132 ,716 10	-,643** ,045 10	-,253 ,480 10	-,453 ,188 10	-,272 ,447 10
V1_ilmamä ärä	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	1 ,058 10	,616 ,058 10	-,132 ,715 10	-,125 ,731 10	,229 ,524 10	-,284 ,427 10	-,670** ,034 10	-,328 ,354 10	-,555 ,096 10	-,241 ,503 10	-,912** ,000 10
V2L2_O2_1	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,616 ,058 10	1 ,058 10	-,274 ,444 10	-,301 ,399 10	-,014 ,970 10	-,765** ,010 10	-,538 ,109 10	-,651** ,042 10	-,889** ,001 10	-,812** ,004 10	-,445 ,197 10
V2L2_O2_2	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-,132 ,715 10	-,274 ,444 10	1 ,058 10	,421 ,225 10	,300 ,400 10	,029 ,937 10	,366 ,298 10	,347 ,325 10	,393 ,261 10	,323 ,362 10	,069 ,850 10
V2L2_O2_3	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-,125 ,731 10	-,301 ,399 10	,421 ,225 10	1 ,058 10	,900** ,000 10	-,007 ,985 10	-,262 ,465 10	,667** ,035 10	,388 ,268 10	,607 ,063 10	,028 ,939 10
V2L2_O2_4	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,229 ,524 10	-,014 ,970 10	,300 ,400 10	,900** ,000 10	1 ,058 10	-,092 ,801 10	-,532 ,114 10	,525 ,120 10	,126 ,729 10	,461 ,180 10	-,280 ,434 10
V2L2_SS	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-,284 ,427 10	-,765** ,010 10	,029 ,937 10	-,007 ,985 10	-,092 ,801 10	1 ,058 10	,468 ,173 10	,306 ,389 10	,726** ,018 10	,575 ,082 10	,197 ,586 10

KORRELAATIOT

		V2L1_O2_1	V2L1_O2_2	V2L1_O2_3	V2L1_O2_4	V2L1_SS	V2L1_NH4	V2L1_pH_a lku	V2L1_pH_I oppu	V2L1_Ilman virtaus	Flot_pH_tul eva
V2L2_NH4	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-.011 ,976 10	-.651 ^{**} ,041 10	-.610 ,061 10	-.143 ,695 10	,468 ,173 10	,767 ^{**} ,010 10	,210 ,559 10	-.162 ,655 10	,478 ,163 10	,679 [*] ,031 10
T	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-.422 ,225 10	,549 ,100 10	,604 ,064 10	,342 ,333 10	,306 ,389 10	,062 ,866 10	,822 ^{**} ,004 10	,866 ^{**} ,001 10	,517 ,126 10	-.500 ,141 10
V2L2_pH_a lku	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-.218 ,545 10	,038 ,916 10	,027 ,942 10	,065 ,859 10	,726 [*] ,018 10	,465 ,176 10	,854 ^{**} ,002 10	,594 ,070 10	,646 [*] ,044 10	,102 ,779 10
V2L2_pH_I oppu	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-.368 ,295 10	,506 ,135 10	,406 ,245 10	,078 ,831 10	,575 ,082 10	,033 ,927 10	,922 ^{**} ,000 10	,782 ^{**} ,008 10	,454 ,187 10	-.360 ,306 10
V2L2_ilma	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,484 ,157 10	-.682 ^{**} ,030 10	-.355 ,313 10	,237 ,510 10	,197 ,586 10	,742 [*] ,014 10	,108 ,767 10	,001 ,997 10	,669 [*] ,035 10	,610 ,061 10
V2L1_O2_1	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	1 ,375 10	-.315 ,375 10	-.168 ,643 10	,132 ,716 10	,100 ,784 10	,376 ,284 10	-.082 ,821 10	-.066 ,857 10	,404 ,247 10	,449 ,193 10
V2L1_O2_2	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-.315 ,375 10	1 ,002 10	,839 ^{**} ,002 10	,206 ,568 10	-.050 ,891 10	-.618 ,057 10	,409 ,240 10	,630 ,051 10	-.086 ,813 10	-.896 ^{**} ,000 10
V2L1_O2_3	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-.168 ,643 10	,839 ^{**} ,002 10	1 ,002 10	,654 [*] ,040 10	-.195 ,589 10	-.427 ,218 10	,328 ,355 10	,732 [*] ,016 10	,129 ,723 10	-.877 ^{**} ,001 10
V2L1_O2_4	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,132 ,716 10	,206 ,568 10	,654 [*] ,040 10	1 ,002 10	-.065 ,858 10	,058 ,874 10	,156 ,667 10	,532 ,114 10	,434 ,210 10	-.362 ,304 10
V2L1_SS	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,100 ,784 10	-.050 ,891 10	-.195 ,589 10	-.065 ,858 10	1 ,002 10	,313 ,378 10	,702 [*] ,024 10	,278 ,437 10	,449 ,193 10	,283 ,429 10
V2L1_NH4	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,376 ,284 10	-.618 ,057 10	-.427 ,218 10	,058 ,874 10	,313 ,378 10	1 ,002 10	,266 ,457 10	,025 ,946 10	,731 [*] ,016 10	,757 [*] ,011 10
V2L1_pH_a lku	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-.082 ,821 10	,409 ,240 10	,328 ,355 10	,156 ,667 10	,702 [*] ,024 10	,266 ,457 10	1 ,002 10	,820 ^{**} ,004 10	,687 [*] ,028 10	-.157 ,664 10
V2L1_pH_I oppu	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-.066 ,857 10	,630 ,051 10	,732 [*] ,016 10	,532 ,114 10	,278 ,437 10	,025 ,946 10	,820 ^{**} ,004 10	1 ,002 10	,619 ,056 10	-.518 ,125 10
V2L1_Ilman virtaus	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,404 ,247 10	-.086 ,813 10	,129 ,723 10	,434 ,210 10	,449 ,193 10	,731 [*] ,016 10	,687 [*] ,028 10	,619 ,056 10	1 ,002 10	,242 ,500 10
Flot_pH_tul eva	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,449 ,193 10	-.896 ^{**} ,000 10	-.877 ^{**} ,001 10	-.362 ,304 10	,283 ,429 10	,757 [*] ,011 10	-.157 ,664 10	-.518 ,125 10	,242 ,500 10	1 ,002 10
Flot_NH4	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,369 ,294 10	-.333 ,348 10	-.385 ,272 10	,086 ,813 10	,157 ,665 10	,129 ,723 10	-.219 ,542 10	-.321 ,366 10	,106 ,771 10	,358 ,309 10
Flot_NO3	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-.234 ,515 10	,267 ,456 10	,448 ,194 10	,116 ,750 10	-.682 [*] ,030 10	-.143 ,694 10	-.082 ,822 10	,267 ,456 10	-.071 ,846 10	-.405 ,245 10
N2O_1	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,320 ,368 10	,113 ,756 10	-.071 ,846 10	-.256 ,475 10	-.199 ,582 10	-.557 ,094 10	-.506 ,136 10	-.460 ,181 10	-.629 ,051 10	-.064 ,860 10
N2O_2	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-.163 ,653 10	-.155 ,669 10	-.551 ,099 10	-.835 ^{**} ,003 10	,086 ,814 10	,015 ,967 10	,086 ,814 10	-.199 ,581 10	-.204 ,572 10	,324 ,361 10
N2O_3	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-.210 ,560 10	,540 ,107 10	,461 ,180 10	,057 ,876 10	-.342 ,334 10	-.829 ^{**} ,003 10	-.130 ,720 10	,237 ,509 10	-.473 ,167 10	-.688 [*] ,028 10
N2O_4	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,175 ,630 10	-.858 ^{**} ,002 10	-.748 [*] ,013 10	-.383 ,274 10	-.035 ,923 10	,396 ,257 10	-.407 ,244 10	-.594 ,070 10	-.154 ,672 10	,750 [*] ,012 10
N2O_5	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,340 ,336 10	-.577 ,081 10	-.522 ,121 10	-.424 ,222 10	-.339 ,338 10	,468 ,173 10	-.483 ,157 10	-.625 ,054 10	-.090 ,806 10	,611 ,061 10
N2O_6	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,306 ,390 10	-.713 [*] ,021 10	-.589 ,073 10	-.350 ,322 10	-.469 ,171 10	,369 ,295 10	-.537 ,110 10	-.510 ,132 10	-.066 ,857 10	,584 ,076 10
N2O_7	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,290 ,417 10	-.937 ^{**} ,000 10	-.933 ^{**} ,000 10	-.487 ,154 10	,014 ,970 10	,438 ,205 10	-.509 ,133 10	-.774 ^{**} ,009 10	-.155 ,668 10	,878 ^{**} ,001 10

KORRELAATIOT

		Flot_NH4	Flot_NO3	N2O_1	N2O_2	N2O_3	N2O_4	N2O_5	N2O_6	N2O_7
V2L2_NH4	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,241 ,503 10	-,430 ,215 10	-,667 ^{**} ,035 10	,095 ,795 10	-,717 ^{**} ,020 10	,370 ,293 10	,230 ,523 10	,256 ,476 10	,529 ,116 10
T	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-,505 ,137 10	,314 ,376 10	-,703 ^{**} ,023 10	-,125 ,732 10	,084 ,818 10	-,489 ,152 10	-,519 ,124 10	-,478 ,163 10	-,690 ^{**} ,027 10
V2L2_pH_a lku	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-,270 ,450 10	-,155 ,670 10	-,767 ^{**} ,010 10	,108 ,767 10	-,272 ,447 10	-,064 ,861 10	-,332 ,349 10	-,272 ,447 10	-,156 ,667 10
V2L2_pH_j oppu	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-,462 ,179 10	,105 ,773 10	-,534 ,112 10	,119 ,744 10	,062 ,865 10	-,381 ,277 10	-,527 ,117 10	-,533 ,112 10	-,569 ,086 10
V2L2_ilma	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,220 ,541 10	-,034 ,926 10	-,424 ,222 10	-,109 ,765 10	-,545 ,103 10	,486 ,154 10	,312 ,380 10	,473 ,168 10	,452 ,190 10
V2L1_O2_1	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,369 ,294 10	-,234 ,515 10	,320 ,368 10	-,163 ,653 10	-,210 ,560 10	,175 ,630 10	,340 ,336 10	,306 ,390 10	,290 ,417 10
V2L1_O2_2	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-,333 ,348 10	,267 ,456 10	,113 ,756 10	-,155 ,669 10	,540 ,107 10	-,858 ^{**} ,002 10	-,577 ,081 10	-,713 ^{**} ,021 10	-,937 ^{**} ,000 10
V2L1_O2_3	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-,385 ,272 10	,448 ,194 10	-,071 ,846 10	-,551 ,099 10	,461 ,180 10	-,748 ^{**} ,013 10	-,522 ,121 10	-,589 ,073 10	-,933 ^{**} ,000 10
V2L1_O2_4	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,086 ,813 10	,116 ,750 10	-,256 ,475 10	-,835 ^{**} ,003 10	,057 ,876 10	-,383 ,274 10	-,424 ,222 10	-,350 ,322 10	-,487 ,154 10
V2L1_SS	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,157 ,665 10	-,682 ^{**} ,030 10	-,199 ,582 10	,086 ,814 10	-,342 ,334 10	-,035 ,923 10	-,339 ,338 10	-,469 ,171 10	,014 ,970 10
V2L1_NH4	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,129 ,723 10	-,143 ,694 10	-,557 ,094 10	,015 ,967 10	-,829 ^{**} ,003 10	,396 ,257 10	,468 ,173 10	,369 ,295 10	,438 ,205 10
V2L1_pH_a lku	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-,219 ,542 10	-,082 ,822 10	-,506 ,136 10	,086 ,814 10	-,130 ,720 10	-,407 ,244 10	-,483 ,157 10	-,537 ,110 10	-,509 ,133 10
V2L1_pH_j oppu	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-,321 ,366 10	,267 ,456 10	-,460 ,181 10	-,199 ,581 10	,237 ,509 10	-,594 ,070 10	-,625 ,054 10	-,510 ,132 10	-,774 ^{**} ,009 10
V2L1_ilman virtaus	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,106 ,771 10	-,071 ,846 10	-,629 ,051 10	-,204 ,572 10	-,473 ,167 10	-,154 ,672 10	-,090 ,806 10	-,066 ,857 10	-,155 ,668 10
Flot_pH_tul eva	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,358 ,309 10	-,405 ,245 10	-,064 ,860 10	,324 ,361 10	-,688 ^{**} ,028 10	,750 ^{**} ,012 10	,611 ,061 10	,584 ,076 10	,878 ^{**} ,001 10
Flot_NH4	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	1 ,025 10	-,697 ^{**} ,025 10	,250 ,485 10	-,076 ,835 10	-,257 ,473 10	-,088 ,808 10	-,115 ,752 10	-,041 ,910 10	,283 ,429 10
Flot_NO3	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-,697 ^{**} ,025 10	1 ,025 10	-,176 ,627 10	,051 ,888 10	,322 ,364 10	,029 ,937 10	,200 ,580 10	,316 ,373 10	-,298 ,402 10
N2O_1	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,250 ,485 10	-,176 ,627 10	1 ,025 10	,092 ,799 10	,328 ,355 10	,030 ,935 10	,113 ,756 10	-,056 ,878 10	,094 ,796 10
N2O_2	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-,076 ,835 10	,051 ,888 10	,092 ,799 10	1 ,830 10	,078 ,830 10	,360 ,307 10	,167 ,645 10	,353 ,318 10	,363 ,303 10
N2O_3	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-,257 ,473 10	,322 ,364 10	,328 ,355 10	,078 ,830 10	1 ,442 10	-,275 ,442 10	-,536 ,111 10	-,120 ,740 10	-,391 ,263 10
N2O_4	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-,088 ,808 10	,029 ,937 10	,030 ,935 10	,360 ,307 10	-,275 ,442 10	1 ,442 10	,611 ,061 10	,758 ^{**} ,011 10	,885 ^{**} ,001 10
N2O_5	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-,115 ,752 10	,200 ,580 10	,113 ,756 10	,167 ,645 10	-,536 ,111 10	,611 ,061 10	1 ,021 10	,713 ^{**} ,021 10	,632 ,050 10
N2O_6	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	-,041 ,910 10	,316 ,373 10	-,056 ,878 10	,353 ,318 10	-,120 ,740 10	,758 ^{**} ,011 10	,713 ^{**} ,021 10	1 ,021 10	,753 ^{**} ,012 10
N2O_7	Pearson Correlation Sig. (2- tailed) N	,283 ,429 10	-,298 ,402 10	,094 ,796 10	,363 ,303 10	-,391 ,263 10	,885 ^{**} ,001 10	,632 ,050 10	,753 ^{**} ,012 10	1 10